

SÉRIE A, N° 631
N° D'ORDRE :
4367

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES.

PAR

M. J. VENTRE

Préparateur au laboratoire de Technologie de l'École nationale d'Agriculture
de Montpellier

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES FORMES POSSIBLES DU PHOSPHORE DANS LES
RAISINS ET DANS LE VIN.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 avril 1910, devant la Commission d'Examen

MM. Ed. BOUTY,

Président.

H. LE CHATELIER,

Gabriel BERTRAND,

} *Examineurs.*

MONTPELLIER
COULET ET FILS, ÉDITEURS
5, Grand'Rue, 5

1910

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. J. VENTRE

Préparateur au laboratoire de Technologie de l'École nationale d'Agriculture
de Montpellier

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES FORMES POSSIBLES DU PHOSPHORE DANS LES
RAISINS ET DANS LE VIN.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 avril 1910, devant la Commission d'Examen



MM. Ed. BOUTY,

Président.

H. LE CHATELIER,

Gabriel BERTRAND,

} *Examineurs.*

MONTPELLIER

COULET ET FILS, ÉDITEURS

5, Grand'Rue, 5

1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen	P. APPELL, <i>Professeur</i> . Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire	G. DARBOUX — Géométrie supérieurs. L. TROOST.
Professeurs honoraires	Ch. WOLF. J. RIBAN. LIPPMANN..... Physique. BOUTY..... Physique. BOUSSINESQ..... Physique mathém. et Calcul des probabilités. PICARD..... Analyse supérieure et Algèbres sup. H. POINCARÉ..... Astronomie mathématique et Mécanique céleste. Y. DELAGE..... Zoologie, Anatomie, Physiol. comp. G. BONNIER..... Botanique. DASTRE..... Physiologie. KOENIGS..... Mécanique phys. et expérimentale. VÉLAIN..... Géographie physique. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral. CHATIN..... Histologie. HALLER..... Chimie organique. JOANNIS..... Chimie (Enseignement P.C.N.). JANET..... Physique.
Professeurs	WALLERANT... Minéralogie. ANDOYER..... Astronomie physique. PAINLEVÉ..... Mathématiques générales. HAUG..... Géologie. TANNERY..... Calcul différentiel et calcul intégral. RAFFY..... Applicat. de l'analyse à la Géométr. HOUSSAY..... Zoologie. H. LE CHATELIER... Chimie. Gabriel BERTRAND... Chimie biologique. M ^{me} P. CURIE..... Physique générale. CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres org.). C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée. G. URBAIN..... Chimie. BOREL..... Théorie des fonctions. MARCHIS..... Aviation. N..... Physique. N..... Zoologie, anatomie, physiol. comp. PUISEUX..... Mécanique et astronomie. LEDUC..... Physique. MATRUHOT..... Botanique. MICHEL..... Minéralogie. G. PRUVOT..... Anatomie comparée.
Professeurs-adjoints ...	HÉROUARD..... Zoologie. Léon BERTRAND..... Géologie. Rémy PERRIER... Zoologie (Enseignement P.C.N.) Jean PERRIN..... Chimie physique. MOLLIARD..... Physiologie végétale. COTTON..... Physique.
Secrétaire	A. GUILLET.....

A

M. LE PROFESSEUR GABRIEL BERTRAND

qui nous a suggéré l'idée de
cette étude et dont les encouragements ont rendu notre
tâche facile et agréable.

Hommage de vive et sincère
reconnaissance.

J. VENTRE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552803_0034

A MON MAITRE

M. LE PROFESSEUR BOUFFARD

qui a mis à notre service
toute son expérience de
savant œnologue.

Témoignage de vive reconnaissance
et de cordiale affection.

J. VENTRE.

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES

SUR LES

FORMES POSSIBLES DU PHOSPHORE

DANS

LES RAISINS ET DANS LE VIN

INTRODUCTION

L'importance considérable attribuée par certains auteurs, dans la détermination de la qualité et de la valeur des vins, à leur teneur en phosphore ou plutôt en acide phosphorique, a fait que l'on s'est ingénié, de toutes parts, à rechercher dans quelles limites la richesse des vins en cet élément pouvait influencer, tant sur leur qualité que sur leur valeur marchande.

Depuis fort longtemps, la présence de quantités, plus ou moins grandes, d'acide phosphorique dans les raisins et le vin était connue, et cela n'a rien qui puisse étonner, car tout le monde sait que, le phosphore étant un des éléments indispensables à la vie, presque tous les corps en renferment.

Si l'étude et la recherche de l'acide phosphorique total étaient intéressantes, il était non moins tentant de déterminer sous quelles formes de combinaisons le phosphore se trouvait dans les raisins et le vin.

De même que, dans les matières organiques animales ou végétales, on avait été amené à différencier les formes de combinaisons insolubles des formes solubles, dans les solvants les plus ordi-

naires (éther anhydre et alcool absolu), de même on devait recourir ici aux mêmes divisions. Mais, alors que, pour les graines notamment, des travaux avaient déjà été entrepris il y a une trentaine d'années, il faut arriver en 1904 pour trouver sur le vin un travail de deux chimistes allemands, WEIRICH ET ORTLIEB, dans lequel ces auteurs différencient le phosphore inorganique du phosphore organique et admettent que ce dernier se trouve sous forme de lécithine. Quelques mois après, PATUREL en France, FUNARO ET BARBONI en Italie établissent les mêmes divisions et rapportent également à la lécithine les quantités de phosphore soluble trouvées.

La présence, dans le vin, d'une forme de phosphore soluble et de nature vraisemblablement organique étant démontrée, nous nous sommes proposé, sur les conseils de M. le professeur G. BERTRAND, de rechercher s'il ne pouvait pas exister plusieurs formés de combinaisons phosphorées, ou si, dans le cas d'une forme unique, elle ne pouvait être différente de la lécithine.

L'existence, dans le vin, de matières phosphorées organiques et, par conséquent, plus assimilables que les formes minérales, nous donnerait l'explication rationnelle de certains emplois domestiques ou médicaux de vins plus ou moins corsés et vieux.

C'est de la recherche de ces différentes formes de combinaisons phosphorées qu'il va donc être question dans l'exposé de cette étude, entreprise en 1906, et poursuivie, sans arrêt, pendant plus de trois années.

Mais, avant de commencer, il nous reste un devoir bien agréable à remplir : celui d'adresser à nos maîtres de la Faculté des sciences et de l'École d'Agriculture de Montpellier, l'expression de notre profonde gratitude. Nous ne saurions oublier, dans nos vifs et sincères remerciements, tous ceux qui, pendant ce long travail, nous ont prêté leur aide matérielle et le précieux concours de leur expérience.

Notre travail est divisé en quatre parties :

Dans la *première partie*, nous faisons l'historique critique des travaux parus depuis GOBLEY jusqu'à nos jours.

Dans la *deuxième partie*, nous nous occupons du choix et de la préparation des échantillons, ainsi que des diverses méthodes et analyses dont nous nous sommes servi au cours de cette étude.

Dans la *troisième partie*, qui est la plus importante, nous relatons les résultats de toutes nos expériences et les dosages effectués sur les différentes parties solides de la grappe, sur le moût et sur le vin.

Enfin, dans la *quatrième partie*, nous cherchons à identifier les diverses formes de phosphore, isolées au cours des traitements auxquels les échantillons ont été soumis.

PREMIÈRE PARTIE

Historique critique des connaissances que nous possédons sur les diverses formes de combinaisons phosphorées.

Avant d'aborder l'étude du cas particulier qui nous intéresse, il nous semble bon de faire un retour en arrière et voir ce qui a été fait dans cet ordre de recherches, depuis le jour où, pour la première fois, on s'aperçut qu'il existait, dans les matières organiques animales ou végétales, des corps solubles dans l'éther ou l'alcool et donnant à l'incinération, en présence d'oxydants, des quantités plus ou moins considérables de phosphore.

Sans remonter aux travaux de THOURET (1), de FOURCROY (2), de VAUQUELIN (3), qui avaient démontré l'existence du phosphore, notamment dans les milieux cérébraux, nous pouvons dire que les premiers auteurs, ayant obtenu des résultats particulièrement intéressants, furent J. P. COUERBE (4) et M. GOBLEY (5). A ce dernier revient l'honneur d'avoir isolé du jaune d'œuf, en le traitant par l'éther et l'alcool, une matière jaunâtre, à laquelle il donna provisoirement le nom de *matière visqueuse* et qu'il appela plus tard *Lécithine* (de λέκιθος : jaune d'œuf). L'analyse de ce corps montra qu'il était constitué par de la *choline*, de l'*acide phosphoglycérique* et des *acides gras*. L'étude de ce corps, poussée plus avant par C. DIAKONOW (6) et A. STRECKER (7), fournit des résultats intéressants sur la manière de l'obtenir relativement pur et sur sa constitution.

A la suite de ces premiers travaux, une foule d'auteurs, notamment des Allemands (8 à 19), s'en occupent et cherchent à démontrer que la constitution de cette lécithine n'est pas toujours identiquement la même, qu'elle dépend, en partie, de la matière première d'où on la tire, et qu'un de ses constituants, la *choline*, pouvait, dans certains cas, être remplacée par la *névrine*, *anhydride* de cette dernière.

La lécithine, recherchée pendant longtemps uniquement dans les matières organiques animales, fut également étudiée dans les composés organiques de nature végétale. O. LIEBREICH (20) fut un des premiers à rechercher le phosphore organique dans les semences végétales, et notamment, dans celles du maïs. Le grand artisan de ces études F. HOPPE-SEYLER (21) publia de nombreux travaux portant, pour une grande part, sur la levure de bière et de vin. La quantité de lécithine qu'il trouve dans cette substance est relativement importante, puisqu'il admet que, sur 1,829^{gr} de matière dissoute dans l'éther, il y a 0,243^{gr} de lécithine.

H. JACOBSEN (22), étudiant, dans sa thèse, la nature de quelques graisses végétales, trouve qu'elles contiennent toutes du phosphore. La quantité de cet élément était quelquefois telle, qu'il admit que, pendant le traitement des semences par l'alcool à chaud, une certaine partie des matières phosphorées, ordinairement insolubles, se solubilisait. Cet auteur est l'un des premiers qui ne se contentait pas d'identifier la lécithine par la présence seule du phosphore, mais qui en recherchait encore les produits constitutifs et notamment la choline, ce qu'il obtenait par la saponification des matières extractives. Ses études portèrent sur des semences de vesce, de haricot, de lupin et de pois, qu'il traitait par l'éther, d'abord, et l'alcool absolu à chaud, ensuite.

CARL AMTHOR (23) recherche, à peu près à la même époque, la lécithine dans les pépins de raisins et essaye d'établir un rapport entre le phosphore inorganique et organique et, cela, à des époques différentes de maturation.

Il faut arriver à E. SCHULZE et E. STEIGER (24) pour avoir des résultats vraiment positifs. En effet, ces auteurs démontrent que les substances phosphorées, obtenues en traitant des semences de lupin par l'alcool absolu, donnent absolument les mêmes produits de décomposition que la lécithine animale. Ils font voir, en même temps, que l'extraction à l'éther seule ne suffit pas pour épuiser, d'une manière absolue, les différents composés phosphorés.

E. SCHULZE et LIKIERNIK (25) indiquent une méthode d'extraction que nous verrons suivie par tous les auteurs qui se sont

occupés ultérieurement de la question. Ils paraissent même être les premiers à avoir fixé, d'une manière précise, les détails de cette recherche. Les semences, réduites en poudre, sont préalablement dégraissées à l'éther, puis traitées par l'alcool absolu à la température de 50° C. L'extrait, filtré, est évaporé à la même température et repris par l'éther; le résidu, laissé par l'éther, est purifié, en l'agitant avec de l'eau légèrement salée, puis évaporé. Il reste une masse de couleur marron-jaunâtre, contenant 3,7 à 3,8 % de phosphore. En traitant cette matière par de l'eau de baryte bouillante, on obtient les produits de décomposition de la lécithine, à savoir: *la choline, l'acide glycérophosphorique et les acides gras*.

BELA VON BITTO (26) prétend, à la suite de ces précédentes études, que l'alcool méthylique donne, comme solvant, de meilleurs résultats que l'alcool éthylique et qu'en faisant bouillir vingt fois la substance à traiter avec l'alcool méthylique, on obtient autant de matière extraite qu'en faisant trente fois la même opération avec l'alcool éthylique.

E. SCHULZE (27), à l'aide de nombreuses expériences de contrôle, démontre l'inanité des assertions de BELA VON BITTO et fait voir qu'en opérant de la manière qu'ils ont adoptée avec LIKIERNIK (25), les chiffres obtenus sont toujours concordants et peuvent, par conséquent, être tenus pour exacts. Dans le même mémoire, l'auteur admet que les résultats doivent toujours être exprimés en phosphore et non en acide phosphorique « car, dit-il, on ne sait » jamais combien de phosphore se trouve, sous forme d'acide, dans » les extraits, et il en sera ainsi tant qu'on n'aura pas trouvé de » méthode susceptible de différencier immédiatement ce qui est » phosphore de ce qui est acide phosphorique.»

E. SCHULZE et E. FRANKFURT (28) continuent les études précédentes et les étendent aux céréales et aux champignons (*boletus edulis*). Les quantités de lécithine trouvées sont relativement considérables et le grand nombre de dosages, effectués par ces auteurs, leur permirent de bien identifier les corps obtenus et d'admettre que le composé extrait était bien de la lécithine.

E. SCHULZE et E. WINTERSTEIN (29) trouvent, à la suite de

recherches spéciales, une forme de combinaison dans laquelle le phosphore serait lié à un groupe organique, qui doit renfermer l'albumine et paraîtrait également combiné à de la chaux et de la magnésie. Ils l'obtenaient, en traitant les semences avec une solution contenant 10 % de chlorure de sodium. Le phosphore obtenu, et combiné au calcium ou au magnésium, ne précipitait pas par le molybdate d'ammoniaque, à moins d'avoir préalablement été traité par les oxydants.

E. WINTERSTEIN (30), poursuivant ses expériences, trouve que le phosphore peut être combiné avec de l'inosite, sucre isomère du glucose, mais de nature cyclique, et que le corps, déterminé comme pouvant être un sel de calcium ou de magnésium, serait un sel inositolphosphorique, dans lequel une molécule d'inosite se combinerait à une molécule d'acide phosphorique.

E. SCHULZE ET E. WINTERSTEIN (31) reviennent sur des travaux déjà faits, mais opèrent sur de très grandes masses de semences (vesces, lupins, etc.), puisque leur étude porte sur le résidu laissé par l'extraction à l'éther de 2,500^{gr} de matière première. Les auteurs démontrent que la lécithine, obtenue par les méthodes précitées, n'est pas absolument pure: elle est liée à un autre corps organique contenant très probablement, lui aussi, du phosphore. Ce n'est là, d'ailleurs, qu'une simple hypothèse, nullement confirmée par l'expérience.

S. POSTERNAK (32), dans trois notes présentées à l'Académie des Sciences, étudie également la question et indique une méthode nouvelle d'extraction, basée sur le traitement des semences par de l'acide chlorhydrique dilué et par l'addition, aux extraits acides réunis, d'acétate de sodium et d'acétate de cuivre, jusqu'à cessation de précipité. Le précipité obtenu est essoré, lavé et soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite le cuivre. Le sulfure de cuivre est séparé par filtration et le liquide limpide est concentré dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse. On le dessèche et on le pulvérise finement après un traitement à l'alcool. Le corps obtenu contient 22 % de phosphore et serait un mélange de sels acides de chaux et de magnésie d'un acide phosphorique organique existant dans toutes les semences. Cet

acide libre se présente sous l'aspect d'un liquide très épais et coloré en jaune. Il ne paraît pas devoir cristalliser; refroidi à 20°, il s'épaissit davantage et se laisse étirer en longs fils. Il brunit fortement à 123° et on observe, en même temps, la formation de flocons d'une substance mélanéoïde insoluble dans l'eau. L'étude poursuivie d'un corps isolé par la même méthode donne, à la décomposition par les acides minéraux à chaud, de l'inosite et de l'acide phosphorique, tous deux identifiés par leurs réactions propres. L'auteur rejette cependant l'hypothèse qui ferait admettre que l'acide phosphoorganique isolé serait un éther hexaphosphorique de l'inosite, car : 1° sa formule serait $(\text{C}_6\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_6)$ au lieu de $\text{C}_6\text{H}_6\text{P}_3\text{O}_3$ que l'on trouve ; 2° le composé organophosphorique présente, en outre, une résistance absolue, même à 100°, à l'action des alcalis, quelle que soit la concentration de ces derniers. Poursuivant ses recherches, l'auteur conclut que le composé organophosphorique que l'on rencontre dans les végétaux est *l'acide anhydro-oxy méthylène-diphosphorique*. Cette hypothèse, sans être combattue par WINTERSTEIN (33), laisse planer un doute sur l'exactitude de la formule donnée. En effet, cet auteur prétend que le corps obtenu par POSTERNAK est le même que celui qu'il a isolé, mais que l'analyse qu'il en a faite ne se prête pas du tout à la déduction d'une formule exacte. Il fait également ressortir qu'il semble que l'analyse élémentaire, faite par POSTERNAK, s'y prête beaucoup mieux.

Dépuis ces travaux, la question a été étudiée d'une manière plus complète et, dans sa thèse soutenue en 1906, O. HIESTAND (34) démontre que, notamment, les extraits tirés de l'orge ou du seigle sont beaucoup moins riches en phosphore que le serait une lécithine, même végétale. Étudiant ce qu'il continue cependant à appeler lécithine, il obtient, après hydrolyse des extraits, par l'ébullition en présence des acides dilués, outre les produits ordinaires des lécithines (*choline, acide glycérophosphorique et acides gras*), une certaine quantité de matières réductrices, il conclut que les préparations lécithinées, extraites des céréales, ne sont pas des lécithines pures, mais bien des composés complexes de lécithines et d'hydrates de carbone. Cet auteur pense qu'il serait

préférable de donner à ces combinaisons phosphorées solubles le nom de *phosphatides*, introduit dans la science par J. L. W. THUDICUM (35).

Si, jusqu'ici, il semble que nous nous sommes beaucoup éloigné de notre sujet, il n'en est rien, car toutes les méthodes que nous venons de voir employées l'ont également été dans les recherches effectuées sur le vin. En effet, jusqu'en 1904, époque à laquelle deux chimistes allemands WEIRICH ET ORTLIEB (36) s'occupèrent pour la première fois du phosphore organique dans le vin, les seuls travaux, touchant de près ce produit, avaient été effectués sur les pépins et les levures, respectivement par HOPPE SEYLER (21) et CARL AMTHOR (23). WEIRICH ET ORTLIEB les repriront en ce qui concerne les pépins et, ayant observé que la richesse de ces derniers en phosphore était relativement grande, ils pensèrent qu'une partie de leur phosphore organique pouvait passer dans le vin, puisque, dans la majeure partie des cas, il y a contact entre le liquide ou moût et les *pépins*, au cours de la fermentation. La méthode employée par ces auteurs, pour la recherche du phosphore organique dans le vin, est basée sur l'épuisement à chaud par l'alcool absolu, sans toutefois dépasser 50° C., de l'extrait obtenu en évaporant à sec 500 centicubes de vin : la solution alcoolique évaporée laisse un résidu qui est incinéré dans une capsule de platine avec du carbonate de soude et du nitrate de potasse ; la fonte est reprise ensuite par de l'acide nitrique dilué. La liqueur ainsi obtenue est traitée par du molybdate d'ammoniaque, afin d'en précipiter les phosphates ; le phosphore est ensuite pesé à l'état de pyrophosphate de magnésie. Les auteurs rapportent ensuite à la lécithine le poids de pyrophosphate déterminé, en multipliant ce dernier par le coefficient 7.2703, donné par HOPPE SEYLER, mais ils ne font aucune identification. Ils se bornent seulement à cette remarque que, dans tous leurs essais, à une augmentation ou à une diminution de la quantité de phosphore, correspond toujours une augmentation ou une diminution de la quantité d'azote. « Or, disent-ils, la lécithine contient » de l'azote, donc le produit recueilli par l'évaporation de l'extrait » alcoolique est de la lécithine ». Rien n'est moins certain, car le vin

contient toujours des quantités sensibles d'azote organique ou ammoniacal. Les mêmes auteurs combattent également la pasteurisation et le chauffage des moûts préalablement à toute fermentation. car, disent-ils, ces pratiques ont l'énorme inconvénient de détruire la lécithine. En effet, ils observent que, lorsque l'évaporation se fait à la température de 80° C. et que le vin est neutralisé à l'aide de carbonate de chaux, l'alcool ne dissout plus de composés phosphorés, ce qui semblerait démontrer la destruction de la combinaison.

Dans une note parue quelques mois plus tard, M. le professeur ROSENTHIEHL (37), examinant le travail des deux auteurs allemands, montre que leur conclusion, tout au moins en ce qui concerne la pasteurisation et le chauffage des moûts, est prématurée ; ils ont été influencés, dit-il, par ce fait que, dans le vin chauffé à 80° C., ils n'ont plus trouvé de phosphore soluble, mais ce résultat était à prévoir, l'évaporation s'étant faite en présence de carbonate de chaux qui a pu rompre la combinaison et produire des phosphates de chaux insolubles dans l'eau et l'alcool. Rappelant ensuite les travaux de BORDAS et RACZKOWSKI (38) sur la décomposition, par la chaleur, de la lécithine du lait, ROSENTHIEHL montre qu'il y a perte de cette substance, mais à des températures très hautes (95°) qu'on n'atteint jamais dans les pratiques de la vinification. Il conclut en disant que, seul, le fait d'avoir trouvé de la lécithine dans le vin est intéressant et que les conclusions des auteurs allemands pour le reste sont erronées.

De même qu'à la suite des premières recherches sur les lécithines animales, de nombreux travaux avaient été entrepris de toutes parts, de même, dès que l'étude de WEIRICH et ORTLIEB eut parue, il semble que, dans le monde entier, l'effort des savants et des agronomes ait été porté de ce côté. En effet, quelques mois après ces premières recherches, deux professeurs italiens, FUNARO et BARBONI (39), entreprennent une étude sur le dosage de la lécithine dans les vins, en employant le même procédé d'extraction dont s'étaient servis les auteurs allemands. Ils se plaignent de la longueur de ce procédé et de la perte de temps imposée par l'extraction ; ils pensent également que cette méthode n'est pas

rigoureusement exacte, en se basant sur le travail de SCHULZE (40), qui démontre que, si le lavage à l'alcool se prolonge outre mesure, on peut dissoudre d'autres composés inorganiques ou organiques.

A peu près à la même époque, paraissent en France les travaux de plusieurs auteurs et notamment celui de PATUREL (41), qui étudie les combinaisons phosphoorganiques des vins de différentes régions et plus particulièrement de la Bourgogne. Sans identification aucune, cet auteur admet la présence de lécithine et d'autres combinaisons qu'il n'étudie pas ; il conclut en disant que c'est la lécithine qui doit donner au vin ses propriétés fortifiantes et contribuer à la fixation du bouquet par la présence des acides gras.

En Italie, sous l'influence du Ministère de l'Agriculture, du Commerce et de l'Industrie, des recherches sur ce sujet sont entreprises dans toutes les stations œnologiques et les laboratoires des Écoles.

RICCIARDELLI (42) étudie la richesse des vins de l'Etna en lécithine et donne des chiffres assez intéressants. PAGNOTTA (43) examine le rapport qui peut exister entre la quantité de lécithine et la méthode de vinification adoptée. MONTONERI et DI FEO (44) s'occupent plus spécialement des modes de dosages à employer dans ces recherches. MADDALOZZO (45) recherche les relations qui peuvent exister entre la nature du cépage et la richesse en lécithine, mais aucun de ces auteurs, par une identification aussi exacte que nécessaire, ne démontre que le phosphore dosé appartient bien à de la lécithine.

Un travail, qui présente un certain intérêt, est celui de MARCO SOAVE (46). Se basant sur les recherches de E. WINTERSTEIN (30) et de POSTERNAK (32), il admet que l'inosite, que l'on retrouve presque continuellement dans les raisins et le vin, peut représenter le produit de la scission du corps phosphoorganique que l'on recherche. Comme l'identification de ce corps est, dit-il, peu facile et peu sûre, on peut être autorisé à conclure à sa présence certaine, si l'on trouve un corps susceptible de donner, comme produit de décomposition, l'inosite. En effet, si l'on se débarrasse de l'inosite préexistante, aucun autre corps ne peut en donner, surtout

si l'on se place dans les conditions où les deux auteurs précités et lui-même se sont placés. Il relate son expérience et il conclut, dans tous les cas, à la présence d'un corps précipitable par l'acétate neutre de plomb et capable de donner de l'inosite par l'ébullition en présence de l'acide sulfurique. Il croit être légitimement autorisé à déclarer identique ce corps à l'acide anhydrooxyméthylène-diphosphorique de S. POSTERNAK.

D'autres auteurs se sont également occupés de la recherche de cette combinaison organophosphorique en la ramenant toujours comme constitution à celle de la lécithine, par l'application du coefficient 7.2703 aux poids de pyrophosphate de magnésie trouvés. Parmi ces derniers, on peut encore citer PLANCHER et MANARESI (47) et A. MAZZARON (48).

Enfin, il y a quelques semaines à peine, le professeur CARLES, de Bordeaux (49), publiait un mémoire sur la richesse des vins de Bordeaux en composés organophosphoriques. Il trouve, en effet, que les différents vins étudiés en contiennent de 0^{gr},003 à 0^{gr},130. exprimés en anhydride phosphorique (P²O⁵). Cet auteur pense que la combinaison peut se trouver dans le vin sous forme d'acide glycérophosphorique, mais ne donne aucune démonstration évidente.

Tels sont, à l'heure où nous arrivons au terme de nos recherches, les travaux qui ont été publiés sur la question.

Les études auxquelles nous nous sommes livré nous ont été rendues très délicates, en ce sens que la matière première ne pouvant être recueillie qu'une fois par an pendant un laps de temps très restreint et ne se conservant que très difficilement en bon état, nous avons été obligé de recourir, dans certains cas, à des subterfuges pour opérer toujours dans des conditions exactement semblables ou, tout au moins, parfaitement comparables.

DEUXIÈME PARTIE

1. Choix et préparation des échantillons

Il nous a paru intéressant de faire porter nos recherches sur des types de vins différents, afin de nous rendre compte si le cépage en lui-même pouvait influencer, d'une façon plus ou moins évidente, sur la richesse en acide phosphorique des produits obtenus. Dans le but de nous mettre à l'abri des facteurs étrangers pouvant agir dans un sens ou dans un autre, nous avons choisi les échantillons de raisin sur des ceps placés dans les mêmes conditions de milieu. C'est ainsi qu'ayant fait porter notre étude sur les cépages Aramon et Alicante-Bouschet, les raisins ont été exactement cueillis au même moment et dans le même carré de vigne que nous nous étions réservé et qui renfermait, en mélange, ces deux cépages.

Comme nos essais devaient également être faits en vue d'étudier l'influence de la maturation, l'échantillonnage a été effectué à des dates fixes [(26 août, 17 septembre, 7 octobre, dans un cas (1907); 28 août, 15 septembre et 3 octobre, dans un autre cas (1908)]. Les échantillons ont été, pour la totalité des essais, prélevés sur les mêmes souches. Nous avons pensé qu'en opérant de cette manière, nous évitions un défaut d'équilibre trop sensible entre la végétation et la fructification et qu'en tous cas, nous nous placions dans des conditions susceptibles de nous donner des résultats comparables entre eux, tout au moins dans la mesure du possible.

Les cépages, sur lesquels nous avons fait les prélèvements, représentent deux types absolument différents de *Vitis vinifera*. Alors que l'Aramon est un plan donnant, dans le terrain où nous l'avons pris, de gros rendements (plus de 100 hectolitres à l'hectare), l'autre, l'Alicante-Bouschet, placé dans les mêmes conditions, est beaucoup moins productif. Les grappes et les grains

du premier sont énormes, alors que ceux du second sont serrés et petits. D'autre part, et c'est par ce caractère plus encore que par tous les autres qu'ils se différencient, l'Alicante est un cépage à jus coloré, à peau très rouge et à râfle ordinairement lignifiée de bonne heure. Le vin obtenu est donc, pour l'Aramon, d'une couleur rouge rubis et, dans l'autre cas, rouge foncé tirant quelquefois sur la teinte violette. En un mot, alors que le premier est de consommation directe, le second ne rentre dans l'alimentation qu'après avoir été coupé avec des vins très légers.

Les échantillons ont été recueillis avec le plus grand soin, de manière que les grappes ne soient pas abimées et que le jus n'ait pas le temps d'entrer en fermentation avant d'être travaillé. Arrivés au laboratoire, les raisins ont été mis en œuvre, les grains séparés de la râfle et pesés, afin de se rendre compte du poids moyen d'un grain pour chaque cépage. Les chiffres suivants donneront la preuve de ce que nous disions plus haut, quand nous examinions les différences existant entre ces deux cépages :

	1907			1908		
	26 août	17 sept.	7 octobre	28 août	15 sept.	5 octobre
Aramon.....	2 ^{re} 5	3 ^{re} 8	4 ^{re} 1	2 ^{re} 3	3 ^{re} 5	3 ^{re} 7
Alicante-Bouschet.....	1 ^{re} 6	2 ^{re} 1	2 ^{re} 4	1 ^{re} 4	2 ^{re} 2	2 ^{re} 4

Les grains, une fois pesés, ont été examinés au point de vue de leur constitution, ce que l'on obtenait en déterminant, d'une manière aussi exacte que possible, les proportions relatives des trois éléments qui les composent, à savoir : la *pulpe*, la *peau* et les *pépins*. La râfle mise de côté, était également pesée et on avait ainsi les poids correspondant à chacun des éléments de la grappe.

Pour faire ces diverses déterminations, voici comment nous opérions : de manière à avoir des chiffres aussi exacts que possible, les essais étaient effectués sur 2 kilogr. de grappes. Le nombre de grains était ainsi très important et il s'établissait.

dans certains cas, des compensations qui venaient rétablir, dans leur intégralité, les poids qu'on aurait obtenus, en opérant d'une manière parfaite, mais sur une quantité moindre de matière. D'autre part, il fallait opérer, au moins, sur ce poids de grappe, afin d'obtenir une masse suffisamment grande de peaux et pouvoir faire porter les dosages sur des quantités assez fortes de matière, ce qui diminuait d'autant les erreurs dues à la multiplication, par un coefficient trop élevé, des résultats obtenus.

Les grains étaient, autant que possible, conservés intacts ; on les détachait de la râfle à l'aide d'un instrument bien tranchant ; on leur enlevait alors la peau, en ayant soin de ne pas arracher de pulpe, ce qui aurait eu le double inconvénient de donner une proportion plus grande de peau et d'introduire dans les dosages, au moment de l'analyse, un élément étranger à cette dernière. Quand l'enlèvement des peaux était achevé, on les recueillait délicatement et on les séchait rapidement entre deux feuilles de papier buvard ; après quoi, on les pesait.

La pulpe obtenue était recueillie dans un cristalliseur ; à l'aide d'une pince à bords plats, on retirait les pépins qu'elle renfermait ; ces derniers étaient ensuite séchés de la même manière que les peaux, débarrassés des débris de pulpe et pesés.

Quand au poids de pulpe, il était obtenu par différence entre le poids initial des grains de raisins et le poids des peaux et des pépins réunis. Il n'est guère possible d'opérer autrement, car, au moment où on effectue l'enlèvement des peaux, on ne peut éviter de serrer le grain et, malgré toutes les précautions accumulées, il n'est guère possible de recueillir tout le jus qui s'échappe. Mais, dans le cas qui nous occupe, de tous les éléments de la grappe, seuls, la râfle, la peau et les pépins présentent un grand intérêt et méritent d'être déterminés exactement.

Comme nous nous proposons de faire porter nos analyses sur des vins vinifiés différemment, les échantillons ont toujours été très copieux et rarement inférieurs à 40 kilogr. C'est dire que le poids plus ou moins grand de pulpe, recueillie au moment de la précédente opération, ne présentait pour nous qu'un intérêt secondaire, cet élément pouvant être étudié, plus

tard, à l'état de moût et en quantité aussi considérable qu'on pouvait le désirer.

Avant de nous entretenir de la préparation des peaux, des râfles et des pépins, nous donnons, dans le tableau I (p. 17), la constitution de la vendange en ses différents éléments (râfles et grains), au moment où ont été effectués les prélèvements. De cette manière, mieux que par aucune autre, nous nous rendrons compte, à nouveau, des différences fondamentales qui existent entre les deux cépages étudiés.

De l'examen de ce tableau, on peut déjà déduire que, d'une année à l'autre, la composition centésimale de la vendange, tout au moins en ce qui concerne ses parties solides, est sensiblement la même. Il semblerait, d'autre part, que, seule la peau augmente de poids et que les pépins gardent, à partir d'un certain moment, un poids à peu près constant. Ce fait est, d'ailleurs, d'ordre pratique, la peau étant obligée de s'accroître au fur et à mesure que le grain se gorge d'eau et s'enrichit en sucre. Il est vrai qu'elle ne garde pas toujours la même épaisseur et s'amincit continuellement; cependant, son poids augmente surtout grâce au développement de sa surface.

Ce tableau nous servira, dans la suite, à nous rendre compte de la proportion respective de râfles, peaux et pépins qui correspond à un litre de vin. De cette manière, on aura la possibilité de connaître les quantités de matières minérales ou organiques que ces différentes parties peuvent y laisser.

Aussi, pour mieux nous rendre compte de l'influence que pouvait avoir sur le vin, obtenu par la fermentation de cette vendange, la présence ou l'absence de divers éléments solides, nous avons, pour chaque période, effectué trois essais différents représentant des méthodes de vinification différentes.

1° *Vinification en blanc* ou mise en fermentation du jus seul;

2° *Vinification ordinaire* ou mise en fermentation de la vendange entière :

3° *Vinification avec macération* ou augmentation de la durée de contact du moût avec les matériaux solides de la vendange.

Toutes ces expériences ont été faites sur des poids de raisins

TABLEAU I
Constitution de la grappe

	1907			1908		
	Râbles....	o/o		Râbles....	o/o	
26 août 1907 — 28 août 1908	{			{		
	Râbles....	3.2		Râbles....	3.6	o/o
	Grains....	96.8	peaux... 3.65 pépins... 2.50 pulpe... 90.65	Grains....	96.4	peaux... 4.20 pépins... 2.00 pulpe... 93.58
17 sept. 1907 — 15 sept. 1908	{			{		
	Râbles....	3.2		Râbles....	3.5	
	Grains... 96.8	peaux... 5.00 pépins... 4.50 pulpe... 90.30	5.46 4.54 93.30	Grains... 96.5	peaux... 5.25 pépins... 4.80 pulpe... 89.45	6.44 4.86 92.70
7 octob. 1907 — 5 octob. 1908	{			{		
	Râbles....	3.0		Râbles....	3.2	
	Grains... 97.0	peaux... 6.00 pépins... 4.50 pulpe... 89.50	6.20 4.55 92.25	Grains... 96.8	peaux... 6.10 pépins... 4.70 pulpe... 89.00	6.34 4.75 91.94
26 août 1907 — 28 août 1908	{			{		
	Râbles....	3.0		Râbles....	3.8	
	Grains.... 97.0	peaux... 5.85 pépins... 2.75 pulpe... 88.40	6.00 2.83 91.17	Grains.... 96.2	peaux... 5.30 pépins... 2.50 pulpe... 88.40	5.51 2.60 91.89
17 sept. 1907 — 15 sept. 1908	{			{		
	Râbles... 2.8			Râbles....	3.6	
	Grains.... 97.2	peaux... 8.00 pépins... 2.50 pulpe... 86.70	8.23 2.57 89.20	Grains... 96.4	peaux... 8.20 pépins... 2.80 pulpe... 88.58	8.52 2.90 88.58
7 octob. 1907 — 5 octob. 1908	{			{		
	Râbles....	4.0		Râbles....	4.0	
	Grains... 96.0	peaux... 9.75 pépins... 3.25 pulpe... 83.00	10.15 3.40 86.45	Grains... 96.0	peaux... 9.50 pépins... 2.80 pulpe... 83.7	9.90 2.90 87.20

ARAMON

ALICANTE-BOUSCHET

variant entre 9 et 12 kilogr. par essai. Cette quantité de vendange étant susceptible de donner de six à neuf litres de vin, nous étions assuré d'avoir un volume de liquide suffisant pour contrôler nos résultats qui, tous, ont été vérifiés au moins trois fois.

Une partie du vin obtenu dans chaque essai a été chauffée à 70° dès que la limpidité a été reconnue parfaite. Quant au moût correspondant à chaque essai, il a été immédiatement mis en œuvre, c'est-à-dire évaporé. Celui qui restait et qui devait être conservé, était additionné de deux ou trois gouttes d'essence de moutarde, afin d'empêcher toute fermentation ultérieure.

A côté de ces essais qui avaient pour but, ainsi que nous l'avons déjà dit, de rechercher comment variaient la quantité de phosphore total, et les proportions respectives de combinaisons organiques ou inorganiques au cours de la maturation, nous avons eu l'avantage de trouver, au laboratoire, des vins provenant d'essais effectués en vue d'étudier l'action de l'acide sulfureux, et des échantillons identiques à certains des essais précédents, mais ayant reçu des quantités de phosphate de chaux Hugounenq, variant entre 200 et 250^{gr} par hectolitre.

Au moment du décuvage, nous avons eu le soin, tout au moins dans les essais *faits en blanc*, de recueillir les lies provenant de la fermentation; ces lies ont été conservées dans du vin et maintenues complètement isolées et à l'abri de toute contamination.

Pour être sûr d'obtenir, de tous les essais, des produits exactement comparables entre eux, voici comment nous opérions : la quantité totale de vendange nécessaire pour donner le volume de moût suffisant aux trois essais était foulée, comme dans la grande pratique, le jus était recueilli et les grappes écrasées, portées sur un pressoir *ad hoc* où la majeure partie du liquide restant était recueilli. Ceci fait, le moût obtenu était réparti dans trois cuiviers en verre, d'une capacité d'environ 15 litres, puis, la grappe pressée était pesée, divisée en trois parts égales et répartie dans chaque cuvier, sauf dans celui destiné à donner du vin fait en blanc. Dans ces conditions, on était assuré d'avoir,

au moins, un liquide initial identiquement le même dans tous les essais.

La troisième partie du marc non utilisé nous servait pour recueillir les pépins que nous appellerons, au cours de notre travail : *Pépins avant fermentation*, car, au décuvage, nous faisons un prélèvement identique de pépins dans les marcs cuvés. Nous avons, par ce fait, un moyen de nous rendre compte de l'appauvrissement, s'il y en avait eu, ou de l'indifférence des composés phosphorés au phénomène de la fermentation.

C'est, malheureusement, le seul élément qui puisse facilement se recueillir et servir de point de comparaison, car son poids ne varie guère avant et après la fermentation; de plus, les pépins ne sont pas altérés par le foulage et le pressurage. Au contraire, les râfles et les peaux sont presque complètement déchirées et ne sont, en aucun cas, susceptibles de donner des résultats concordants ou même comparables.

Dans les essais supplémentaires dont nous avons déjà parlé, tout au moins en ce qui concerne le sulfitage, nous avons eu la chance de pouvoir recueillir des pépins avant et après fermentation naturelle ou en présence d'acide sulfureux, ce qui nous donnera des termes de comparaison absolus et irréciproques.

Les matières solides, étant susceptibles de se conserver indéfiniment, ont été desséchées jusqu'à cessation de perte de poids, d'abord, dans une étuve à air chaud (WIESNEG) et sans toutefois dépasser 50° C., puis, dans le vide sec en présence d'acide sulfurique bouilli et à une température à 40° C. A cet effet, nous avons employé une autoclave à vide dont il sera question dans la partie analytique et qui a été imaginée, il y a une vingtaine d'années, par M. le professeur BOUFFARD.

Une fois sèches, toutes ces matières ont été finement pulvérisées et mises dans des flacons bouchés à l'émeri soigneusement parafinés, afin d'éviter toute oxydation qui, influant sur les matières grasses, notamment dans les pépins, aurait pu faire varier la teneur en phosphore organique.

Nous avons déterminé soigneusement la perte de poids centésimale de toutes ces parties solides. Cette opération a son utilité, car, les analyses portant toutes sur des matières sèches, il nous sera nécessaire, dans la suite, de connaître le poids de matière fraîche à laquelle correspond la prise d'échantillons. Voici les chiffres obtenus :

TABLEAU II
Eau et matières sèches de râfles, peaux et pépins

			Eau o/o	Matière sèche o/o
ARAMON	26 août 1907	Râfles... ..	82.80	17.20
		Peaux... ..	78.00	22.00
		Pépins... ..	36.00	64.00
	17 septembre 1907	Râfles... ..	80.60	19.40
		Peaux... ..	77.20	22.80
		Pépins... ..	36.00	64.00
	7 octobre 1907	Râfles... ..	78.90	21.10
		Peaux... ..	76.70	23.30
		Pépins... ..	35.30	64.70
	28 août 1908	Râfles... ..	81.50	18.50
		Peaux... ..	78.50	21.50
		Pépins... ..	36.30	63.70
	15 septembre 1908	Râfles... ..	78.70	21.30
		Peaux... ..	77.20	22.80
		Pépins... ..	36.00	64.00
ALICANTE	5 octobre 1908	Râfles... ..	77.20	22.80
		Peaux... ..	76.30	23.70
		Pépins... ..	35.80	64.20
	26 août 1908	Râfles... ..	80.00	20.00
		Peaux... ..	78.20	21.80
		Pépins... ..	37.10	62.90
	17 septembre 1907	Râfles... ..	79.30	20.70
		Peaux... ..	77.50	22.50
		Pépins... ..	36.90	63.10
	7 octobre 1907	Râfles... ..	79.10	20.90
		Peaux... ..	76.00	24.00
		Pépins... ..	36.90	63.10
	28 août 1908	Râfles... ..	78.10	21.90
		Peaux... ..	77.30	22.70
		Pépins... ..	36.80	63.20
	15 septembre 1908	Râfles... ..	76.90	23.10
		Peaux... ..	76.60	23.40
		Pépins... ..	36.60	63.40
	5 octobre 1908	Râfles... ..	76.10	23.90
		Peaux... ..	76.20	23.80
		Pépins... ..	36.30	63.70

De l'examen de ce tableau, on peut encore tirer les déductions suivantes : seuls, les pépins, quel que soit le moment où on les étudie, contiennent toujours sensiblement la même quantité d'eau. Il n'en est pas de même des râfles et des peaux qui s'appauvrissent en cet élément, au fur et à mesure que le raisin avance en maturité. Cela se conçoit assez facilement, si l'on songe que la râfle notamment, herbacée et turgescence quand le raisin commence à vérier, devient ligneuse et sèche quand on approche de la maturité, et cela plus encore pour l'Alicante-Bouschet que pour l'Aramon.

Le choix et la préparation des échantillons ayant été ainsi examinés, nous allons, dans un prochain chapitre, dire quelques mots sur les modes d'extraction employés et sur les méthodes d'analyse adoptées.

II. Choix et examen des méthodes d'extraction et d'analyse adoptées

(A) EXAMEN DES MÉTHODES D'EXTRACTION

Nous avons montré, dans la première partie de cette étude, que tous les auteurs qui avaient essayé d'extraire la lécithine des matières végétales s'étaient servis, sauf BELA VON BITTO, d'éther et d'alcool. Avant d'employer ces deux corps, nous nous sommes livré à une étude comparée des divers solvants dont l'usage est courant dans les laboratoires. Parmi ceux-là, nos essais ont porté sur l'éther anhydre, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme et l'alcool absolu. Comme la température, pendant l'extraction, ne devait pas dépasser 50° C., nous avons, pour les trois derniers, opéré sous pression réduite.

Ces essais ont eu pour double but de voir qu'elle était la durée de contact, du réactif et de la matière première, qui donnait les meilleurs résultats et quels étaient les solvants qui, seuls ou associés, étaient susceptibles d'extraire le maximum de matière. Afin d'être rigoureusement sûr de ne pas entraîner, pendant

le traitement, de matières minérales (phosphates), nous avons toujours opéré sur des substances parfaitement sèches. En opérant de cette manière, le seul critérium que nous avons, pour établir la valeur d'un dissolvant, était de voir la quantité de matière extraite et la richesse en pyrophosphate de magnésie ($P_2O_5 \cdot Mg^2$) de cette dernière.

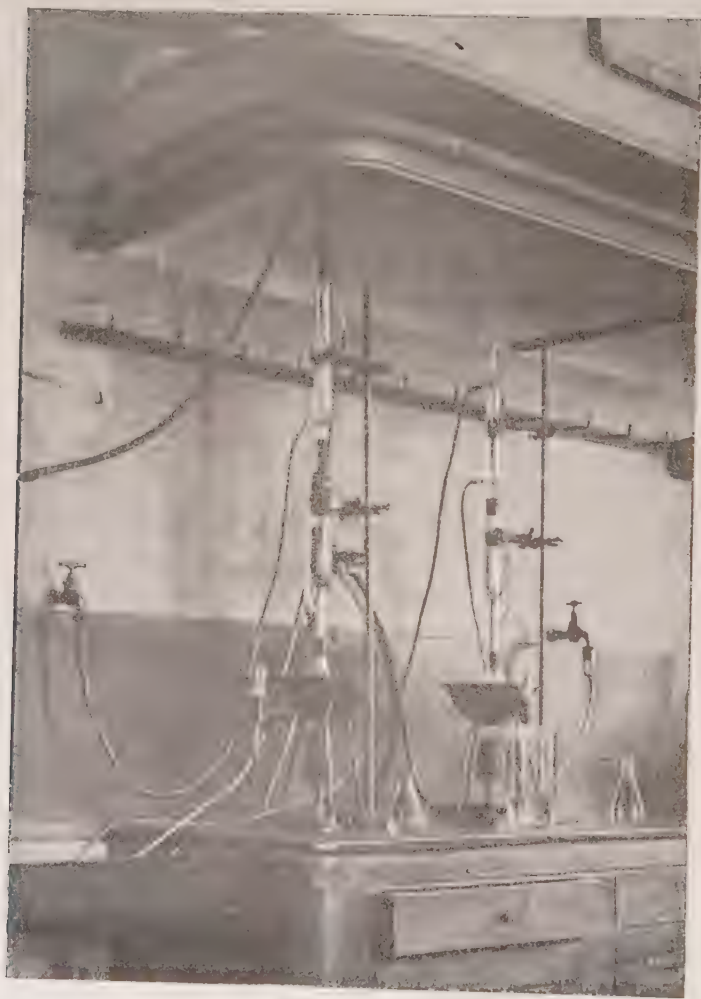


Fig. 1. — Appareil de Soxhlet relié à une trompe à vide

Nous nous sommes servi, dans toutes nos extractions, de l'appareil d'épuisement de Soxhlet que nous relions à une trompe à

vide, dans les cas où nous avons affaire à des liquides bouillant au-dessus de 50° C. (Fig. 1). C'est ainsi que, pour l'alcool absolu, nous obtenions une distillation à 35° C., sous une pression moyenne de 60 millimètres de mercure. Les fioles qui contenaient le dissolvant étaient, dans ce cas, des flacons d'ERLENMAYER à verre très épais (environ 2 millimètres). Avant de dresser notre tableau d'expérience, nous devons dire, cependant, que la benzine, le chloroforme et l'alcool absolu, employés seuls, ne nous ont jamais donné de résultats constants. Au contraire, l'alcool absolu employé sur des matières déjà traitées et dégraissées, nous a donné d'excellents résultats. Dans le tableau suivant sont enregistrés les chiffres obtenus dans les conditions de notre expérience et en opérant sur la farine de pépins de Morastel très sèche.

Dissolvants employés	Durée de l'expérience	Poids de matière	Poids d'extrait	Extrait o/o
Ether anhydre T = 37° à 40°.....	6 heures	10 gr.	2.080	20.8
	10 —	—	2.140	21.4
	18 —	—	2.150	21.5
Ether de pétrole T = 45° à 50°...	6 heures	10 gr.	1.730	17.3
	10 —	—	1.810	18.4
	18 —	—	1.950	19.5
Sulfure de carbone T = 44° à 50°.	6 heures	10 gr.	1.840	18.4
	10 —	—	1.950	19.5
	18 —	—	2.100	21.0

Nous voyons que, dans le même laps de temps, l'éther anhydre à 66° Baumé donne le maximum d'extrait. A partir de la vingtième heure, le poids d'extrait devient régulier. Pour les autres solvants, la quantité de matière extraite est d'abord plus faible, l'opération se fait plus lentement et le poids continue à varier jusque vers la trentième heure, moment où il reste stationnaire et sensiblement constant. Pensant que ces différences pouvaient provenir de la méthode d'extraction employée, nous avons remplacé le SOXHLET par un simple entonnoir à décantation. Nous arrivions sensiblement aux mêmes résultats, mais après une dizaine de lavages exigeant environ 800 centimètres

cubes de solvant. De plus, la nature des extraits pouvait également varier avec le dissolvant: ils ont également été étudiés à part, mais n'ont pas donné de résultats différents de ceux obtenus en étudiant l'extrait fourni par le traitement à l'éther de la matière première. Une seule déduction peut être tirée des chiffres obtenus en employant l'éther seul, c'est que la quantité d'acide phosphorique (P^2O^5) est relativement faible. Voici les chiffres obtenus en opérant sur 4 échantillons différents :

Numé- ros	Poids de matière	Poids d'extrait		Pyrophosphate de magnésie en milligrammes	Pyrophosphate o/o de l'extrait
		o/o			
I	14 ^{sr} 400	3 ^{sr} 053	21.2	0 ^{sr} 00985	0.3226
II	14.600	2.608	18.0	0.00890	0.3410
III	16.540	4.085	24.7	0.01040	0.2550
IV	15.180	2.899	19.1	0.00650	0.2950

Des essais semblables, faits avec les autres solvants, nous ont donné des résultats analogues, sauf la benzine qui n'a donné que des traces de précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. Ce fait vient, d'ailleurs, confirmer les résultats trouvés par STELLWAG (50), en opérant avec la benzine.

Quant on traite consécutivement la matière sèche par l'éther anhydre et l'alcool absolu, on obtient des poids légèrement supérieurs d'extraits, mais, par contre, on observe une augmentation sensible de la quantité d'acide phosphorique. En opérant sur les mêmes échantillons que précédemment et en laissant fonctionner l'appareil à épuisement vingt heures avec l'éther et vingt heures avec l'alcool absolu, voici les résultats qu'on obtient :

Numé- ros	Poids de matière	Poids d'extrait		Pyrophosphate de magnésie en milligrammes	Pyrophosphate o/o de l'extrait
		o/o			
I	14 ^{sr} 400	3 ^{sr} 744	26.00	0 ^{sr} 0267	0.715
II	14.600	3.147	21.56	0.0246	0.783
III	16.540	4.912	29.70	0.0279	0.569
IV	15.180	3.341	22.00	0.0152	0.458

Il semblerait donc que l'éther, en dégraissant les pépins,

n'enlève, à la matière première, qu'une faible partie de son phosphore, mais qu'il prépare le milieu, en rendant plus facile l'extraction complète du phosphore par l'alcool absolu.

Suivant les conseils donnés par SCHULZE (25), nous avons repris les extraits étherés par l'alcool absolu, puis l'extrait alcoolique de nouveau par l'éther. Les chiffres obtenus concordent, à 2 ou 3 milligrammes près pour 100, avec ceux trouvés précédemment. Il semblerait donc que, seuls, les composés phosphorés de nature organique ont été extraits par les deux dissolvants.

Tous ces résultats viennent d'ailleurs confirmer ceux obtenus par MAXWELL (51), dans son travail *Sur les méthodes de dosage des corps gras dans les organismes végétaux*.

Une observation qui ne présente qu'un simple intérêt pratique est celle-ci : quand on se sert du vide pendant le traitement, il arrive souvent, qu'insensiblement, sous l'action de la pression extérieure, la fiole contenant le dissolvant tend à remonter le long du tube d'épuisement et cela, jusqu'à ce que son fond soit en contact avec les bords de ce même tube. Cela provient du manque d'adhérence des bouchons en liège, les seuls, d'ailleurs, que l'on puisse employer en pareil cas, sur le tube en verre de l'extracteur. Nous avons tourné la difficulté, en introduisant à frottement dur, l'appareil dans le bouchon et en enduisant ce dernier de résine en poudre.

Pour augmenter la surface du contact, entre la matière première et le solvant, nous nous sommes toujours servi, soit de quartz brisé grossièrement, soit de billes en verre d'environ 6 m/m de diamètre. Deux ou trois de ces billes étaient également mises dans le tube à distillation de l'appareil, où elles jouaient le rôle de brise mousse. Afin d'assurer aussi une meilleure vidange du tube extracteur, la cartouche contenant la matière première reposait sur un lit d'environ deux centimètres de débris de verre (baguette de verre grossièrement cassée).

Nous avons vu que, dans le cas de l'extraction à l'alcool absolu, nous nous servions du vide. On peut se demander alors s'il n'y a pas à craindre une trop grande perte du dissolvant par

évaporation. Il n'en est rien, à condition d'avoir, dans le réfrigérant, de l'eau très fraîche, ou de se servir du condensateur de VIGREUX. Il suffit même, dans le cas d'un réfrigérant ordinaire, que la différence de température, entre l'alcool contenu dans la fiole d'ERLENMAYER de l'appareil et l'eau du réfrigérant, soit d'environ 20° C. pour qu'il n'y ait pas de pertes bien sensibles.

Nous nous sommes livré à des expériences de contrôle, afin de nous rendre compte de la perte probable et essayer d'y remédier au besoin : dans un essai à blanc, mais en remplaçant dans la cartouche la matière première par des billes en verre, nous avons utilisé 75 centicubes d'alcool absolu, puis nous avons mis l'appareil en marche. Au bout de vingt-quatre heures de travail ininterrompu, nous avons mesuré l'alcool restant et nous avons retrouvé 72 centicubes, soit une perte de 4 o/o. Cette expérience, refaite encore deux fois, nous a donné des résultats identiques.

Nous nous sommes également servi du vide pour évaporer les résidus alcooliques et récupérer l'alcool, seulement, comme ici, il s'agissait d'une simple distillation, nous avons eu soin de munir l'appareil dont nous nous servions de deux réfrigérants. L'examen de la figure 2, indiquera, mieux que toute description, la marche de l'opération. Ce qu'il importe surtout de savoir, c'est que l'évaporation se faisait à une température inférieure à 30° et que l'alcool qu'on obtenait était pur et marquait environ 97°.

(B) EXAMEN DES MÉTHODES DE DOSAGE

Le dosage de l'acide phosphorique, cependant classique, devient excessivement délicat lorsqu'on a affaire à des matières organiques. Il faut s'entourer d'une foule de précautions afin d'éviter les pertes. D'autre part, il existe un certain nombre de méthodes qui permettent d'obtenir de bons résultats, mais, comme elles sont longues et difficiles à conduire, nous avons pensé qu'on pouvait atteindre le même but en employant une méthode plus rapide. Cette méthode, dont nous nous sommes servi continuellement au cours de ce travail, nous a toujours

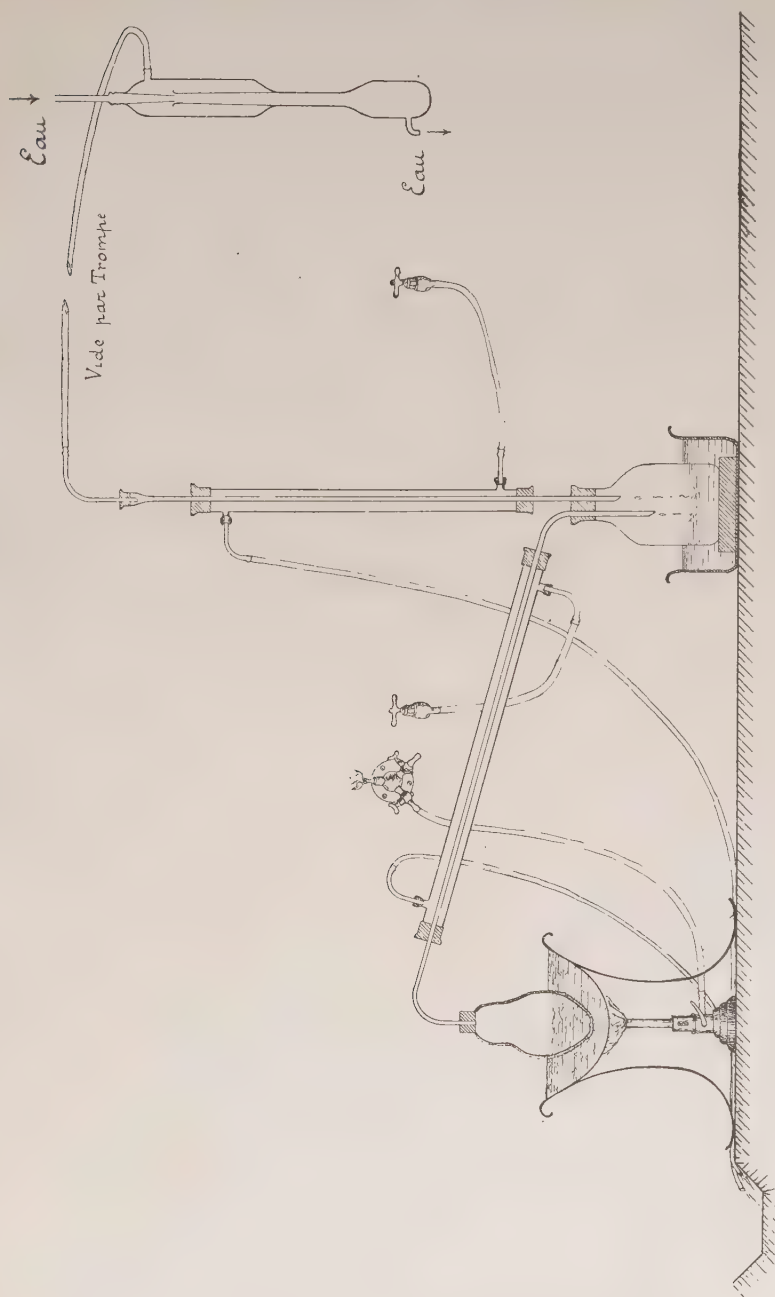


Fig. 2. — Récupération de l'alcool des extraits par le vide

donné, dans les dosages de contrôle, des résultats parfaitement concordants. Voici comment nous opérions :

5 grammes de matière, finement pulvérisée et parfaitement sèche, sont attaqués à froid, dans une capsule de platine d'environ 100 centicubes, par 15 centicubes d'acide nitrique à 42° Baumé, qu'on ajoute petit à petit. L'attaque est presque immédiate, la matière se décompose, il y a boursofflement et abondant dégagement de vapeurs rutilantes. Quand la réaction cesse, on ajoute de nouveau 5 centicubes d'acide nitrique et on porte la capsule sur un bain de sable chauffé à environ 125° et éteint au moment où on y dépose la capsule (1). La réaction devient un peu plus violente, sans pour cela qu'il y ait de projections. Il est d'ailleurs facile de s'en rendre compte, en recouvrant la capsule de deux moitiés de verre de montre. L'attaque continue donc à chaud, l'acide s'évapore peu à peu et, bientôt, il ne reste plus, au fond et sur les parois de la capsule, qu'un dépôt blanchâtre, constitué par des sels et des matières organiques en grandes parties décomposées. On ajoute 5^{cc} d'acide et on recommence l'évaporation ; quand le résidu est de nouveau sec, on porte la capsule sur les bords du moufle chaud : des vapeurs rutilantes se dégagent ; quand elles ont cessé, la capsule est introduite dans le moufle, qui est alors à la température du rouge sombre. La combustion est très courte et les cendres que l'on obtient sont excessivement blanches. Tous les carbonates qui se trouvent en abondance, surtout dans les râfles, la peau et les pépins, sont détruits complètement et la silice que peut contenir la matière première est insolubilisée. D'ailleurs, pour plus de sûreté, les cendres obtenues sont reprises, deux fois à chaud, par de l'acide chlorhydrique.

Nous avons dit que la capsule devait être d'environ 100 centicubes pour 5 grammes de matière première. En effet, le boursofflement est tel que, si la capacité du récipient était infé-

(1) Il serait en effet dangereux que le bain de sable soit à une température beaucoup plus élevée, car, l'acide nitrique au contact d'une matière poreuse et chaude provoquerait l'inflammation immédiate de cette dernière, et des pertes concomitantes relativement importantes s'en suivraient.

rieure, il pourrait y avoir des pertes de la matière attaquée par déversement.

L'opération est la même pour le vin, seulement, dans ce cas, on opère sur le résidu de l'évaporation à sec de 100 centicubes. On traite le résidu, à plusieurs reprises, par l'acide nitrique à 42° Baumé (environ 23^{cc}) et l'on suit une marche identique à celle décrite plus haut. Ici, la capsule, où se trouve le résidu desséché et complètement décoloré, doit être introduite avec précaution dans le moufle, car il arrive quelquefois que, sous l'action brutale de la chaleur, les nitrates formés fusent et il peut y avoir perte de matière. Cependant, avec un peu d'habileté, on arrive très facilement à éviter cet accident.

Afin de contrôler notre méthode d'attaque, nous l'avons comparée à d'autres déjà existantes et que l'on s'accorde à trouver excellentes. Parmi celles-là nous en citerons trois : *a*) celle employée pour le dosage de l'azote organique. (Procédé KJELDAHL) ; *b*) celle employée par M. le professeur G. BERTRAND (52), dans ses *Recherches sur les petites quantités d'arsenic de l'organisme* ; *c*) enfin celle d'HART et ANDREWS (53), dans laquelle ces auteurs emploient l'azotate de magnésie comme oxydant.

Avant de dresser le tableau indiquant les résultats obtenus, nous dirons seulement que, dans l'emploi du procédé KJELDAHL, nous avons remplacé par du persulfate de potassium, le mercure ordinairement utilisé. Un examen de ces deux modes opératoires nous a conduit à des résultats parfaitement concordants.

Le poids de matière sèche, sur lequel on a opéré, a été le même dans tous les essais et pour toutes les méthodes. Il était égal à 5 grammes. Les résultats obtenus et inscrits dans le tableau suivant représentent la moyenne de trois essais consécutifs.

Numéros des échantillons	(I)	(II)	(III)	(IV)
	Procédé Kjeldahl (50 ^{cc} H ² SO ⁴ + 3 gr. persulfate)	Procédé G. Bertrand (HNO ³ (40 p.) + H ² SO ⁴ (1 p.)	Proc Hartet Andrews (Mg (NO ³) ² en solution.	HNO ³ pur et concentré à 42° B.
	P ² O ⁵ o/o	P ² O ⁵ o/o	P ² O ⁵ o/o	P ² O ⁵ o/o
1	0.5370	0.5375	0.5343	0.5380
2	0.6408	0.6420	0.6332	0.6395
3	0.5743	0.5762	0.5761	0.5756
4	0.4770	0.4732	0.4772	0.4758
5	0.4372	0.4380	0.4398	0.4387

Par l'examen attentif des résultats, nous voyons que la méthode dont nous nous sommes servi est susceptible de donner des chiffres en tous points comparables aux méthodes I et II.

La méthode d'HART et ANDREWS est celle qui nous a donné les résultats les moins concordants, légèrement inférieurs pour la moitié des échantillons, légèrement supérieurs pour l'autre moitié. Ces essais, nous ayant paru assez convaincants, nous ont incité à nous servir, pendant toute notre étude, de la méthode de destruction de la matière organique uniquement par l'acide nitrique concentré.

Pour ce qui est du dosage de l'acide phosphorique dans les extraits provenant de l'évaporation des liquides éthéro-alcooliques, nous les avons faits par la méthode classique, c'est-à-dire, en les traitant par un mélange d'azotate de potassium et de carbonate de sodium dans la proportion de trois pour un; on chauffe lentement de manière à obtenir la fusion du mélange oxydant; à l'aide d'un fil de platine, on brasse le mélange, puis on porte le tout au moufle. Cette méthode de destruction de la matière organique est très délicate et peut donner quelquefois des résultats différents. Aussi, tout au moins pour les parties solides de la vendange, avons-nous pensé faire le dosage différemment: nous dosions l'acide phosphorique total et l'acide phosphorique dans la matière épuisée; par différence, nous obtenions l'acide phosphorique organique. A cela, nous avons vu deux avantages: d'abord, éviter les pertes par projection dont nous avons parlé plus haut, et, en second lieu, opérer sur une quantité plus grande de matière, susceptible surtout de donner une plus

grande quantité de pyrophosphate de magnésie. Des essais comparatifs nous ont donné des résultats sensiblement identiques, mais toujours en faveur du procédé indirect, surtout au point de vue de la régularité.

Numéros des échan- tillons	Méthode directe (extrait)	Méthode indirecte (matière première)			Différence
	P ² O ⁵ organique pour 100 de la matière première	P ² O ⁵ total o/o	P ² O ⁵ o/o après extraction	P ² O ⁵ organique o/o	
1	0.1183	0.6396	0.5200	0.1196	0.0013
2	0.1061	0.5756	0.4670	0.1086	0.0025
3	0.0831	0.4861	0.4030	0.0831	0.0000
4	0.0741	0.5116	0.43 2	0.0754	0.0013
5	0.0498	0.5116	0.4606	0.0510	0.0012
6	0.0481	0.2560	0.2066	0.0494	0.0013
7	0.0722	0.2430	0.1695	0.0735	0.0013
8	0.0333	0.2940	0.2594	0.0346	0.0013

Comme il est facile de s'en rendre compte, les résultats fournis par la méthode indirecte sont très satisfaisants et plus commodes à obtenir. En effet, la matière première, et plus spécialement les pépins, une fois traitée à l'éther et à l'alcool absolu, se présente sous une forme granuleuse, analogue à de la sciure de bois sèche ; elle n'offre aucune résistance à l'action de l'acide nitrique et l'attaque est très régulière.

Nous terminerons ce chapitre en disant un mot sur le dosage de l'acide phosphorique. La plupart des auteurs qui se sont occupés de ce dosage, dans des matières très impures, faisaient la double précipitation de l'acide phosphorique, d'abord à l'état de *phosphomolybdate d'ammoniaque*, puis dissolution de ce dernier dans l'ammoniaque ; enfin, le phosphate était alors reprécipité sous forme de *phosphate ammoniaco-magnésien*.

Cette double opération qui est utile, quand on a affaire à des matières impures comme les engrais organiques, par exemple, peut ne pas être nécessaire dans un cas semblable à celui qui nous intéresse. D'ailleurs, dans des recherches faites, en 1903, sur la teneur en acide phosphorique de quelques vins du Midi, nous

avons déjà eu l'occasion de nous rendre compte de l'inutilité de ces opérations successives.

Nous avons voulu voir si, pour les parties solides de la grappe, nous pouvions nous dispenser également de ce double travail. Nous avons donc fait des essais comparatifs des deux méthodes sur un certain nombre d'échantillons de pépins et de vins. Dans un cas, les cendres, une fois la silice insolubilisée, sont reprises par l'acide nitrique, additionnées d'eau et le tout chauffé à 50° C. Cela fait, on ajoute la solution de nitro-molybdate d'ammoniaque (environ 80^{cc} pour 5^{gr} de matière première), on agite et on laisse reposer six heures dans un endroit où la température est maintenue aux environs de 40°. Au bout de ce temps, le précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque est recueilli sur un filtre sans pli, imbibé de solution de nitrate d'ammoniaque à 15 %. On le lave, à 3 ou 4 reprises, avec un peu d'eau chaude acidulée à 1 % d'acide nitrique. Cette opération terminée, et en se servant du même vase, on dissout le précipité avec de l'ammoniaque chaude au $\frac{1}{3}$. On lave le filtre à l'eau chaude et on précipite ensuite le phosphate par la liqueur magnésienne (environ 5^{cc} pour 5^{gr} de matière première), en milieu fortement ammoniacal, et en agitant sans toucher les parois du vase avec la baguette. On laisse reposer douze heures.

Dans le deuxième cas, les cendres chlorhydriques sont reprises par de l'eau chaude ; on filtre afin de séparer la silice ; dans le filtrat, on ajoute 10 centicubes de citrate d'ammoniaque ammoniacal qui empêche la précipitation du fer et de l'alumine, puis 5 centicubes de mixture magnésienne et 25 centicubes d'ammoniaque. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien obtenu est recueilli sur un filtre, lavé à l'aide d'ammoniaque au $\frac{1}{3}$, séché et calciné. On obtient ainsi un poids de pyrophosphate de magnésie ($P^2O^7Mg^2$), qui multiplié par 0.6396 donne l'acide phosphorique (P^2O^5) correspondant. Voici les résultats des essais comparatifs effectués en double sur huit échantillons (quatre de pépins et quatre de vins) :

Numéros des échantillons	Dosage par double précipitation		Dosage par simple précipitation		Différence en P^2O^5 o/o
	$P^2O^7 Mg^2$ o/o	P^2O^5 o/o	$P^2O^7 Mg^2$ o/o	P^2O^5 o/o	
1	0.712	$0.712 \times 0.6396 = 0.4554$	0.720	$0.720 \times 0.6396 = 0.4606$	+0.0052
2	0.772	$0.772 \times \text{ » } = 0.4937$	0.760	$0.760 \times \text{ » } = 0.4861$	-0.0076
3	0.840	$0.840 \times \text{ » } = 0.5370$	0.840	$0.840 \times \text{ » } = 0.5370$	0.0000
4	0.860	$0.860 \times \text{ » } = 0.5500$	0.880	$0.880 \times \text{ » } = 0.5628$	+0.0128
I	0.185 ^{o/oo}	$0.185 \times \text{ » } = 0.1180$	0.185 ^{o/oo}	$0.185 \times \text{ » } = 0.1180$	0.0000
II	0.145	$0.145 \times \text{ » } = 0.0930$	0.145	$0.145 \times \text{ » } = 0.0930$	0.0000
III	0.182	$0.182 \times \text{ » } = 0.1164$	0.175	$0.175 \times \text{ » } = 0.1120$	-0.0044 ^{o/oo}
IV	0.210	$0.210 \times \text{ » } = 0.1340$	0.220	$0.220 \times \text{ » } = 0.1410$	+0.0070

On peut voir que les différences qui existent entre les résultats de ces deux méthodes de dosage sont insignifiantes et peuvent rentrer dans les erreurs d'analyse, si l'on songe surtout que le coefficient 20 a été employé pour les pépins et le coefficient 10 pour le vin.

Les méthodes d'extraction et de destruction de la matière organique et le dosage de l'acide phosphorique ayant été bien établis et étudiés, nous allons aborder la partie expérimentale, la plus importante, car elle comporte la recherche et le dosage des deux formes de phosphore contenues dans les rafles, les peaux, les pépins, les moûts, les vins et la levure, ou plutôt les lies provenant de la fermentation de ces moûts.

TROISIEME PARTIE

Le dosage de toutes les matières solides de la grappe a été effectué sur 5 grammes de substance sèche, soit brute, soit après le double traitement d'extraction. Dans ce dernier cas, étant donné que nous emploierons continuellement la *méthode indirecte* décrite, il nous sera nécessaire de connaître la perte pour 100 de la matière première, sous l'action de l'éther et de l'alcool, autrement dit, l'extrait pour 100.

En suivant l'ordre chronologique, nous étudierons donc successivement les râfles, les peaux, les pépins, le moût, le vin et la lie.

(A) RAFLES

Les râfles préparées comme il a été dit précédemment ont été soumises à la double extraction. La cartouche, contenant la matière, était desséchée, après son passage dans l'éther, dans une cloche renfermant du chlorure de calcium. Cette opération avait pour but d'empêcher la condensation de la vapeur d'eau sur la cartouche, ce qui aurait amené, par la suite, une dilution de l'alcool absolu. Cet abaissement du titre alcoolique aurait pu être la cause d'erreurs grossières provenant des différences de solubilité dans l'alcool absolu ou dans l'alcool dilué, de certains sels minéraux. Les extraits éthériques et alcooliques étaient recueillis avec soin, devant être utilisés, dans la suite, pour la détermination des produits qui entrent dans leur composition.

Nos essais ayant été exécutés pendant deux années consécutives sur les mêmes cépages, nous aurons des points nombreux de comparaison. Le tableau qui suit donne la quantité de matière extraite pour 100 et pour 5^{gr} de matière première utilisée. Le coefficient k , inscrit dans la dernière colonne, représente le rapport $\frac{\text{matière première épuisée}}{\text{matière première}}$ rapporté à 5^{gr}. Ce coefficient nous

servira à comparer les chiffres donnés par la matière brute avec ceux fournis par la matière épuisée :

Cépages et dates de la cueillette	Matière première en grammes	Extrait en grammes	Extrait o/o	Extrait pour 5 gr. x	$K = \frac{5-x}{5}$
Année 1907					
Aramon 26 août.....	10.017	1.532	15.2	0.760	0.848
— 17 sept....	10.283	2.115	21.5	1.050	0.790
— 7 oct.....	12.032	2.300	19.2	0.960	0.808
Alicante 26 août.....	11.507	3.197	27.8	1.390	0.720
— 17 sept....	9.695	2.515	26.5	1.325	0.735
— 7 oct.....	11.568	2.810	24.0	1.200	0.760
Année 1908					
Aramon 28 août....	10.750	1.718	16.0	0.800	0.840
— 15 sept....	10.632	2.125	20.0	1.000	0.800
— 5 oct.....	10.507	2.103	20.0	1.000	0.800
Alicante 28 août.....	10.568	2.640	25.0	1.250	0.750
— 15 sept.....	10.695	2.619	24.5	1.225	0.755
— 5 oct.....	10.032	2.407	24.0	1.200	0.760

Les poids d'extraits, inscrits dans la deuxième colonne, sont calculés comparativement, en les pesant directement après dessiccation dans le vide chaud, ou en les considérant comme compensant exactement la différence entre la matière brute et la matière après extraction et quand le dissolvant, qui la baigne, ne laisse rien en s'évaporant sur une lame de platine. Dans le cas des râfles, l'extrait éthérique était verdâtre et contenait de la chlorophylle en grande quantité; quant à l'extrait alcoolique, il était rougeâtre: cette couleur paraissait tenir à la présence, dans le liquide, de tannin et de pigments colorés que renferment généralement toutes les parties de la grappe.

Le tableau suivant donne la richesse des râfles en phosphore exprimé en acide phosphorique total, en acide phosphorique inorganique et enfin, par différence, celui contenu dans l'extrait et que l'on peut admettre comme étant de nature organique. La dernière colonne donne la quantité de P^2O^5 se rappor-

tant à un litre de vin, à condition, toutefois, que la totalité de l'acide organique trouvé y passe entièrement :

Cépages et dates de la cueillette	Phosphore total o/o exprimé en :		Phosphore inorganique o/o exprimé en :		Phos- phore organi- que o/o en $P^{2}O^5$	Phos- phore corres- pondant à un litre de vin en $P^{2}O^5$
	$P^{2}O^7$ Mg^2	$P^{2}O^5$	$P^{2}O^7$ $Mg^2 \times K$	$P^{2}O^5$		
Année 1907						
Aramon 26 août.	0 600	0 3837	0 640 $\times$ 0 848 = 0 543	0 3470	0 0367	0 00230
— 17 sept.	0 500	0 3190	0 540 $\times$ 0 790 = 0 426	0 2724	0 0466	0 00340
— 7 oct.	0 400	0 2560	0 400 $\times$ 0 808 = 0 323	0 2066	0 0194	0 00375
Alicante 26 août.	0 400	0 2560	0 360 $\times$ 0 720 = 0 260	0 1660	0 0900	0 00639
— 17 sept.	0 380	0 2430	0 360 $\times$ 0 735 = 0 265	0 1695	0 0735	0 00530
— 7 oct.	0 380	0 2430	0 340 $\times$ 0 760 = 0 258	0 1650	0 0780	0 00850
Année 1908						
Aramon 28 août.	0 580	0 3710	0 660 $\times$ 0 840 = 0 5544	0 3546	0 0164	0 00124
— 15 sept.	0 520	0 3326	0 560 $\times$ 0 800 = 0 4480	0 2865	0 0461	0 00400
— 5 oct.	0 480	0 3070	0 500 $\times$ 0 800 = 0 4000	0 2558	0 0512	0 00452
Alicante 28 août.	0 420	0 2686	0 380 $\times$ 0 750 = 0 2850	0 1840	0 0846	0 00828
— 15 sept.	0 400	0 2560	0 380 $\times$ 0 755 = 0 2869	0 1853	0 0707	0 00733
— 5 oct.	0 380	0 2430	0 360 $\times$ 0 760 = 0 2736	0 1750	0 0680	0 00958

De l'examen de ces résultats, il ressort nettement que la quantité d'éléments phosphorés, solubles dans l'éther et l'alcool, est assez importante et varie avec le cépage. Il semble, en effet, que l'Alicante a une râfle beaucoup plus riche en cette dernière forme que l'Aramon. D'autre part, les résultats obtenus concordent presque, d'une année à l'autre. Il semblerait que certains cépages, ou, mieux, certaines parties d'un cépage, peuvent toujours contenir en puissance, sensiblement la même quantité de composés phosphorés.

(B) PEAUX

Nous nous sommes placé absolument dans les mêmes conditions que précédemment. Cependant, ici, à cause de la grande légèreté de la matière première, nous avons été obligé de la mélanger avec des billes de verre dont nous remplissions ensuite complètement la cartouche. Nous nous étions, en effet, aperçu,

dans un essai préliminaire, que le remous, occasionné dans le liquide au moment du siphonage, faisait déborder la cartouche et qu'une certaine quantité de matière était entraînée, avec le liquide, dans la fiole d'ERLENMAYER. L'extrait éthérique est, encore ici, coloré en jaune verdâtre et contient beaucoup de chlorophylle en dissolution ; l'extrait alcoolique est foncièrement rouge grenat pour les peaux d'Aramon et rouge violacé pour l'Alicante-Bouschet.

Les peaux abandonnent à l'extraction un poids très grand de matière. Cela provient, sans doute, de la dissolution de la matière colorante qui se fait d'une manière très rapide et passe ordinairement toute pendant la première heure du traitement. Cette hypothèse de l'augmentation de l'extrait par la matière colorante, se trouve confirmée par l'expérience. En effet, les peaux des raisins, cueillis le 26 et le 28 août, en abandonnent beaucoup moins que les autres. Voici les résultats obtenus, pour les deux cépages, pendant les années 1907 et 1908 :

Cépages et dates de la cueillette	Matière première en grammes	Extrait en grammes	Extrait o/o	Extrait pour 5 gr. x	$K = \frac{5-x}{5}$
Année 1907					
Aramon 26 août.....	7.680	4.996	26.0	4.30	0.740
— 17 sept.....	10.460	3.439	31.9	4.50	0.700
— 7 oct.....	8.376	2.820	33.6	4.68	0.664
Alicante 26 août. ...	9.872	2.472	22.0	4.40	0.780
— 17 sept.....	10.917	3.275	30.0	4.50	0.700
— 7 oct.....	13.160	4.210	32.0	4.60	0.680
Année 1908					
Aramon 28 août.....	10.680	2.989	28.0	4.40	0.720
— 15 sept.....	10.460	3.436	30.0	4.50	0.700
— 5 oct.....	10.576	3.276	31.0	4.55	0.690
Alicante 28 août.....	10.278	2.468	24.0	4.20	0.760
— 15 sept.....	10.694	3.887	27.0	4.35	0.730
— 5 oct.....	10.198	3.061	30.0	4.50	0.700

Le dosage de l'acide phosphorique, effectué dans les mêmes conditions que précédemment, nous a donné les résultats que l'on trouvera consignés dans le tableau suivant :

Cépages et dates de la cueillette	Phosphore total o/o exprimé en :		Phosphore, inorganique o/o exprimé en :		Phosphore orga- nique o/o en P ² O ⁵	Phosphore corres- pondant à un litre de vin en P ² O ⁵
	P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	P ² O ⁷ Mg ² × K	P ² O ⁵		
Année 1907						
Aramon 26 août	0.460	0.2910	0.520 × 0.780 = 0.4506	0.2594	0.0346	0.00320
— 17 sept.	0.360	0.2300	0.400 × 0.700 = 0.2800	0.1790	0.0510	0.00680
— 7 oct.	0.340	0.2175	0.420 × 0.664 = 0.2790	0.1784	0.0391	0.00664
Alicante 26 août.	0.460	0.2940	0.520 × 0.780 = 0.4506	0.2594	0.0346	0.00522
— 17 sept.	0.380	0.2430	0.460 × 0.700 = 0.3220	0.2060	0.0370	0.00836
— 7 oct.	0.360	0.2300	0.440 × 0.680 = 0.2992	0.1920	0.0380	0.01160
Année 1908						
Aramon 28 août	0.480	0.3070	0.560 × 0.720 = 0.4030	0.2570	0.0500	0.00540
— 15 sept.	0.400	0.2560	0.460 × 0.700 = 0.3220	0.2060	0.0500	0.00715
— 5 oct.	0.380	0.2430	0.460 × 0.690 = 0.3174	0.2030	0.0400	0.00720
Alicante 28 août	0.440	0.2814	0.520 × 0.700 = 0.3952	0.2527	0.0287	0.00423
— 15 sept.	0.380	0.2430	0.420 × 0.730 = 0.3066	0.1960	0.0470	0.01170
— 5 oct.	0.360	0.2300	0.440 × 0.700 = 0.2870	0.1853	0.0447	0.01340

La richesse en éléments phosphorés organiques est, dans cette partie de la grappe, en proportions relativement élevées, mais ne paraît pas être facteur du cépage. En 1908, cette richesse est, dans l'ensemble, plus forte qu'en 1907, mais elle reste cependant régulière et parfaitement comparable à cette dernière.

(C) PÉPINS

La recherche de la teneur des pépins en phosphore est beaucoup plus intéressante que celle que l'on effectue dans les autres matières solides. En effet, les auteurs allemands WEIRICH et ORTLIEB (36) admettent que ce sont eux seuls qui constituent la grande source de l'acide phosphorique que l'on trouve dans le vin. D'autre part, depuis longtemps déjà, la richesse des pépins en huile est connue et, personnellement, nous avons eu à nous en occuper à plusieurs reprises. La quantité de matière extraite des pépins est considérable et peut, tout au moins en ce qui concerne le traitement par l'éther de la matière sèche, atteindre 15 à 24 o/o du poids de cette dernière (p. 24).

La proportion de phosphore en combinaison organique de cet extrait est, de même, loin d'être négligeable. Il est inutile d'ajouter que, pour les pépins, encore plus que pour les peaux et les râfles, l'extrait alcoolique tient en dissolution les tannins qui entrent, pour une grande part, dans leur constitution. L'extrait éthéré doit être, plus que tous les autres, desséché dans le vide, justement à cause des corps gras qu'il renferme. Ces matières grasses ont une très grande avidité pour l'oxygène de l'air, elles deviennent siccatives avec la plus grande facilité et donnent par suite à l'analyse, selon le degré de leur altération, des résultats discordants. Cette affinité pour l'oxygène est tellement forte, qu'il est de tout intérêt de tenir les pépins pulvérisés dans des flacons bien bouchés. En effet, nous avons remarqué, surtout chez les pépins qui avaient séjourné dans un milieu en fermentation, une oxydation rapide qui se traduisait par l'apparition immédiate de l'odeur *sui generis* des matières grasses qui fermentent.

Sans aller aussi loin que WEIRICH et ORTLIEB, nous pensons effectivement qu'une portion de l'acide phosphorique des pépins peut passer dans le vin, dissout par l'alcool. Le fait existe déjà en ce qui concerne le tannin, et chacun sait qu'un vin ayant fermenté avec sa grappe est plus chargé en matières astringentes qu'un vin blanc, par exemple.

Les tableaux suivants, comparables à ceux déjà établis pour les râfles et les peaux, seront plus complets, car les essais, au lieu de porter seulement sur deux variétés de cépages à diverses époques de maturité, portent sur sept. D'autre part, les pépins ont été recueillis avant fermentation (*témoin*), après fermentation (n° 2) et, pour quelques échantillons, après fermentation en présence d'acide sulfureux (n° 3). Cela nous permettra de faire certaines comparaisons, qui nous renseigneront sur la plus ou moins grande quantité de matière phosphorée que le pépin est susceptible de laisser dans le vin.

Année 1907

Cépages et dates de la cueillette	Matière première en grammes	Extrait en grammes	Extrait en o/o	Extrait pour 5 gr. x	$K = \frac{5-x}{5}$
Aramon <i>témoin</i>	14.400	3.744	26.00	1.300	0.740
— N° 2	16.200	4.099	25.30	1.265	0.747
— N° 3	14.560	3.880	26.58	1.329	0.734
Carignan <i>témoin</i>	14.600	3.147	21.56	1.078	0.784
— N° 2	17.200	3.608	20.98	1.049	0.790
— N° 3	16.240	4.267	26.28	1.314	0.737
Morastel <i>témoin</i>	16.540	4.912	29.70	1.485	0.703
— N° 2	15.195	4.515	29.68	1.484	0.703
— N° 3	15.510	3.412	22.00	1.100	0.780
Jacquez <i>témoin</i>	15.180	3.341	22.00	1.100	0.780
— N° 2	16.410	3.725	23.20	1.160	0.768
— N° 3	16.275	4.068	25.00	1.250	0.750
Alicante <i>témoin</i> ..	15.000	4.125	27.50	1.375	0.725
— N° 2	15.637	4.060	26.00	1.300	0.740
— N° 3	16.475	4.345	26.50	1.325	0.735
Aramon 26 août	16.340	4.175	25.56	1.278	0.744
— N° 2	15.210	4.565	30.00	1.500	0.700
Aramon 17 septembre ..	16.107	4.980	30.80	1.540	0.692
— N° 2	14.503	3.668	25.30	1.265	0.747
Aramon 7 octobre	15.440	4.912	31.80	1.590	0.682
— N° 2	16.465	4.217	25.56	1.278	0.744
Alicante 26 août ..	16.850	5.032	29.80	1.490	0.702
— N° 2	15.617	4.012	25.70	1.285	0.713
Alicante 17 septembre ..	16.807	5.342	31.80	1.590	0.680
— N° 2	16.258	4.259	26.20	1.310	0.736
Alicante 7 octobre ..	16.490	5.296	32.10	1.605	0.679
— N° 2	16.348	4.313	36.40	1.320	0.736

Année 1908

Des expériences sur le sulfitage n'ayant pu être exécutées au cours des vendanges de 1908, nos essais n'ont porté que sur des pépins prélevés avant et après fermentation, mais provenant cependant des mêmes raisins que précédemment, ce qui nous laisse encore de nombreux points de comparaison avec les essais effectués en 1907.

Cépages et dates de la cueillette	Matière première en grammes	Extrait en grammes	Extrait o/o	Extrait pour 5 gr. x	$K = \frac{5-x}{5}$
Aramon <i>témoin</i>	15.250	3 813	25	1.25	0.75
— N° 2.....	15.420	4 011	26	1.30	0.74
Carignan <i>témoin</i>	15.372	3.381	22	1.10	0.78
— N° 2.....	15.217	3.196	21	1.05	0.79
Morastel <i>témoin</i>	15.460	4 482	29	1.45	0.71
— N° 2.....	15.519	4 509	29	1.45	0.71
Alicante <i>témoin</i>	15.370	3.843	25	1.25	0.75
— N° 2.....	15.730	4.089	26	1.30	0.74
Jacquez <i>témoin</i>	15.610	3.592	23	1.15	0.77
— N° 2.....	15.410	3.541	23	1.15	0.77
Aramon <i>témoin</i>	15.460	4.171	27	1.35	0.73
— N° 2.....	15.813	3.952	25	1.25	0.75
Aramon 17 septembre	15.167	4.392	21	1.15	0.71
— N° 2.....	15.565	3.890	25	1.25	0.75
Aramon 5 octobre...	15.660	4.700	30	1.50	0.70
— N° 2.....	15.192	3.796	25	1.25	0.75
Alicante 28 août....	15.580	4.359	28	1.40	0.72
— N° 2.....	15.258	3.968	26	1.30	0.74
Alicante 16 septembre	15.605	4.683	30	1.50	0.70
— N° 2.....	15.317	4.290	38	1.40	0.72
Alicante 5 octobre...	15.350	4.760	31	1.55	0.69
— N° 2.....	15.200	4.405	29	1.45	0.71

A peu de chose près, nous retrouvons, d'une année à l'autre, les mêmes constantes. En effet, on peut voir que le pourcentage de matière extraite est toujours, pour les mêmes époques, compris entre des limites très rapprochées.

Avant d'examiner les résultats obtenus par le dosage de l'acide phosphorique dans tous ces pépins, nous devons dire qu'il y a, dans l'ensemble, une perte de poids d'environ 8 % entre les pépins qui ont ou n'ont pas fermenté. Des essais nombreux, effectués dans le but de déterminer cette perte, nous l'ont amplement démontré. Les chiffres inscrits dans les tableaux suivants sont donc rapportés à 100 de pépins secs et non fermentés. Dans ces conditions, les résultats obtenus pour les différents essais sont, en toute chose, comparables.

C. AMTHOR (23) effectue le dosage sur 1000 pépins. Nous nous sommes rendu compte que les poids varient d'une espèce à l'autre, avant et après fermentation. Aussi avons-nous préféré opérer toujours sur un poids déterminé de matière très sèche et finement pulvérisée :

Cépages et dates de la cueillette	Phosphore total o/o		Phosphore inorganique o/o		Phosphore orga- nique o/o en P ² O ⁵
	exprimé en :		exprimé en :		
	P ² O ⁷ Mg ³	P ² O ⁵	P ² O ⁷ Mg ³ × K	P ² O ⁵	
Année 1907. — I. Phosphore avant fermentation					
Aramon.....	1.000	0.6396	$1.100 \times 0.744 = 0.8140$	0.5200	0.1196
Carignan.....	1.000	0.6396	$1.060 \times 0.784 = 0.8310$	0.5315	0.1081
Morastel.....	0.900	0.5756	$1.040 \times 0.703 = 0.7310$	0.4670	0.1086
Jacquez.....	0.880	0.5628	$1.000 \times 0.780 = 0.7800$	0.4990	0.0638
Alicante-Bouschet..	0.900	0.5756	$1.060 \times 0.725 = 0.7680$	0.4910	0.0846
Aramon 26 août...	0.840	0.5370	$1.000 \times 0.744 = 0.7440$	0.4758	0.0612
— 17 sept...	0.900	0.5756	$1.160 \times 0.692 = 0.8030$	0.5136	0.0620
— 7 oct...	0.800	0.5116	$1.000 \times 0.682 = 0.6820$	0.4362	0.0754
Alicante 26 août...	0.800	0.5116	$1.000 \times 0.702 = 0.7020$	0.4490	0.0626
— 17 sept...	0.800	0.5116	$1.060 \times 0.680 = 0.7200$	0.4606	0.0510
— 7 oct....	0.780	0.4990	$1.000 \times 0.679 = 0.6790$	0.4340	0.0630
II. Phosphore après fermentation					
Aramon.....	0.780	0.4990	$1.000 \times 0.747 = 0.7470$	0.4770	0.0220
Carignan.....	0.840	0.5370	$0.980 \times 0.790 = 0.7740$	0.4950	0.0420
Morastel.....	0.800	0.5116	$1.000 \times 0.703 = 0.7030$	0.4496	0.0620
Jacquez.....	0.760	0.4861	$0.880 \times 0.768 = 0.6758$	0.4322	0.0539
Alicante-Bouschet..	0.820	0.5244	$1.000 \times 0.740 = 0.7400$	0.4730	0.0514
Aramon 26 août...	0.720	0.4606	$0.980 \times 0.700 = 0.6860$	0.4387	0.0319
— 17 sept...	0.700	0.4480	$0.920 \times 0.747 = 0.6870$	0.4394	0.0086
— 7 oct...	0.640	0.4095	$0.840 \times 0.744 = 0.6250$	0.4000	0.0095
Alicante 26 août...	0.720	0.4606	$0.920 \times 0.713 = 0.6533$	0.4370	0.0236
— 17 sept...	0.720	0.4606	$0.920 \times 0.738 = 0.6790$	0.4340	0.0266
— 7 oct....	0.740	0.4730	$0.920 \times 0.736 = 0.6770$	0.4330	0.0400
III. Phosphore après fermentation en présence d'acide sulfureux (SO²)					
Aramon.....	0.700	0.4480	$0.920 \times 0.734 = 0.6750$	0.4317	0.0163
Carignan.....	0.700	0.4480	$0.920 \times 0.737 = 0.6780$	0.4336	0.0144
Morastel.....	0.720	0.4606	$0.900 \times 0.780 = 0.7020$	0.4490	0.0116
Jacquez.....	0.620	0.3963	$0.800 \times 0.750 = 0.6000$	0.3840	0.0125
Alicante-Bouschet..	0.760	0.4861	$1.000 \times 0.735 = 0.7350$	0.4700	0.0161

Ainsi qu'on peut s'en rendre compte, le pépin, au cours de la fermentation, s'appauvrit, non seulement en phosphore organique, mais en phosphore minéral. La différence entre les résultats obtenus dans les analyses, avant et après, le démontrent suffisamment, et cette différence est d'autant plus grande que la fermentation s'est effectuée en présence d'acide sulfureux. Il semblerait également, d'après les tableaux précédents,

que, de tous les cépages sur lesquels a porté l'expérience, l'Aramon est celui chez lequel on observe la perte la plus considérable de phosphore minéral et organique.

Les résultats qui suivent, fournis par l'analyse des pépins provenant de raisins récoltés en 1908, viennent confirmer les précédents.

Cépages et dates de la cueillette	Phosphore total o/o, exprimé en :		Phosphore inorganique o/o exprimé en :		Phosphore orga- nique o/o en P ² O ⁵
	P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	P ² O ⁷ Mg ² × K ⁺	P ² O ⁵	
Année 1908. — I. Phosphore avant fermentation					
Aramon.....	0.960	0.6140	1.040 × 0.75 = 0.7800	0.499	0.4150
Carignan.....	1.020	0.6520	1.060 × 0.78 = 0.8268	0.529	0.4230
Morastel.....	0.940	0.6010	1.020 × 0.71 = 0.7240	0.463	0.4380
Alicante-Bouschet..	0.940	0.6010	1.080 × 0.75 = 0.8100	0.518	0.0830
Jacquez.....	0.900	0.5756	1.060 × 0.77 = 0.8160	0.522	0.0536
Aramon 28 août...	0.760	0.4861	0.980 × 0.73 = 0.7150	0.457	0.0291
— 15 sept....	0.840	0.5370	1.080 × 0.71 = 0.7670	0.490	0.0470
— 5 oct....	0.780	0.4990	1.020 × 0.70 = 0.7140	0.456	0.0430
Alicante 28 août...	0.840	0.5370	1.020 × 0.72 = 0.7260	0.464	0.0730
— 15 sept....	0.840	0.5370	1.080 × 0.70 = 0.7560	0.483	0.0540
— 5 oct....	0.800	0.5116	1.000 × 0.69 = 0.6900	0.441	0.0706
II. Phosphore après fermentation					
Aramon.....	0.780	0.4990	0.960 × 0.74 = 0.7100	0.4540	0.0450
Carignan.....	0.880	0.5628	0.940 × 0.79 = 0.7420	0.4750	0.0878
Morastel.....	0.860	0.5500	0.960 × 0.71 = 0.6820	0.4360	0.1140
Alicante-Bouschet..	0.720	0.4606	0.880 × 0.77 = 0.6776	0.4334	0.0272
Jacquez.....	0.860	0.5500	1.040 × 0.74 = 0.7692	0.4822	0.0678
Aramon 28 août...	0.660	0.4220	0.860 × 0.75 = 0.6450	0.4125	0.0095
— 17 sept....	0.700	0.4480	0.880 × 0.75 = 0.6600	0.4220	0.0260
— 7 oct....	0.640	0.4095	0.800 × 0.75 = 0.6000	0.3837	0.0258
Alicante 28 août ..	0.760	0.4861	0.940 × 0.74 = 0.6950	0.4450	0.0411
— 15 sept....	0.780	0.4990	0.980 × 0.72 = 0.7050	0.4510	0.0480
— 5 oct....	0.720	0.4606	0.960 × 0.71 = 0.6820	0.4360	0.0246

Un fait qui ressort de l'examen de ces tableaux et qui paraît évident, c'est le passage dans le vin d'une partie de l'acide phosphorique. Voyons qu'elle est sa quantité et sa qualité ; nous pourrions connaître ensuite la valeur représentant ce qui est cédé au vin, par suite de la fermentation du moût en présence des pépins. En

rapportant les résultats obtenus pour 100 de pépins au poids de ces derniers correspondant à 1 litre de vin, on pourra aisément se rendre compte si la quantité calculée peut jouer un bien grand rôle dans l'enrichissement du vin en composés phosphorés organiques.

Nous allons donc, dans le tableau ci-dessous, enregistrer les différences qui existent entre les deux formes de phosphore, avant et après fermentation naturelle ou en présence d'acide sulfureux.

Cépages et dates de la cueillette	Phosphore total o/o exprimé en P ² O ⁵		Phosphore organique o/o exprimé en P ² O ⁵		Différence o/o		Phosphore organi- que exprimé en P ² O ⁵ rapporté à 1000 ^{es} de vin	
	Avant	Après	Avant	Après	P ² O ⁵ total	P ² O ⁵ organ.	total	organique
Année 1907. — I. Fermentation naturelle								
Aramon	0.6396	0.4990	0.1196	0.0220	0.2106	0.0976	»	»
Carignan	0.6396	0.5370	0.1081	0.0420	0.1026	0.0661	»	»
Morastel	0.5756	0.5116	0.1086	0.0620	0.0640	0.0466	»	»
Alicante-Bouschet ..	0.5625	0.4861	0.0638	0.0539	0.0760	0.0099	»	»
Jacquez	0.5756	0.5244	0.0846	0.0514	0.0512	0.0332	»	»
Aramon 26 août ..	0.5370	0.4606	0.0612	0.0319	0.0764	0.0293	0.01160	0.00445
— 17 sept.	0.5756	0.4480	0.0620	0.0086	0.1276	0.0534	0.01390	0.00580
— 7 oct.	0.5116	0.4095	0.0754	0.0095	0.1021	0.0659	0.01190	0.00770
Alicante 26 août ..	0.5116	0.4606	0.0626	0.0236	0.0510	0.0390	0.01045	0.00800
— 17 sept.	0.5116	0.4606	0.0510	0.0266	0.0510	0.0244	0.01000	0.00470
— 7 oct.	0.4990	0.4730	0.0650	0.0400	0.0260	0.0150	0.00690	0.00400
Année 1907. — II. Fermentation en présence d'acide sulfureux								
Aramon	0.6396	0.4480	0.1196	0.0163	0.2916	0.1033	»	»
Carignan	0.6396	0.4480	0.1081	0.0144	0.2916	0.0937	»	»
Morastel	0.5756	0.4606	0.1086	0.0116	0.1150	0.0960	»	»
Alicante-Bouschet ..	0.5625	0.3965	0.0638	0.0125	0.1660	0.0513	»	»
Jacquez	0.5756	0.4861	0.0846	0.0161	0.0895	0.0635	»	»
Année 1908. — III. Fermentation naturelle								
Aramon	0.6140	0.4990	0.1150	0.0450	0.1150	0.0700	»	»
Carignan	0.6520	0.5628	0.1230	0.0878	0.0892	0.0352	»	»
Morastel	0.6010	0.5500	0.1380	0.1140	0.0510	0.0240	»	»
Alicante-Bouschet ..	0.6010	0.5500	0.0830	0.0678	0.0510	0.0162	»	»
Jacquez	0.5756	0.4606	0.0536	0.0272	0.1150	0.0264	»	»
Aramon 28 août ..	0.4861	0.4220	0.0291	0.0095	0.0641	0.0196	0.00940	0.00180
— 17 sept.	0.5370	0.4480	0.0470	0.0260	0.0890	0.0210	0.01180	0.00280
— 5 oct.	0.4990	0.4090	0.0430	0.0258	0.0895	0.0172	0.01170	0.00126
Alicante 28 août ..	0.5370	0.4861	0.0730	0.0411	0.0509	0.0319	0.00950	0.00420
— 15 sept.	0.5370	0.499	0.0540	0.0480	0.0380	0.0060	0.00840	0.00130
— 5 oct.	0.5116	0.4606	0.0760	0.0246	0.0510	0.0460	0.01170	0.01050

En ne considérant, dans ce tableau, que les résultats se rapportant aux cépages, dont on connaissait parfaitement le rapport existant entre la pulpe et les pépins, on s'aperçoit qu'il y a environ 14 % de l'acide phosphorique total (pour lesquels 60 % appartiennent à l'acide phosphorique organique et 40 % à l'acide phosphorique minéral) qui ont disparu du pépin, du fait de la fermentation, et qui peuvent être considérés comme ayant été cédés aux liquides ambiants. Si, maintenant, nous considérons les chiffres se rapportant au litre de vin, nous voyons que l'on a affaire à des quantités très faibles de matière, puisqu'elles sont, en moyenne, de 0^{fr}. 0106 par litre. Dans les conditions où nous nous sommes placé, nous sommes donc loin de pouvoir poser la même règle que les chimistes allemands WEIRICH et ORTLIEB (36), qui font du pépin l'unique réservoir des composés organophosphorés que l'on rencontre dans les vins.

Indépendamment des pépins, nous avons vu que les râfles et les peaux peuvent également apporter leur part de phosphore; si nous admettons que, par le fait de la fermentation, le 60 % de leur phosphore organique passe également dans le vin, la quantité qu'on retrouve dans ce dernier sera toujours supérieure à celle correspondante aux apports des matières solides de la grappe. Nous pouvons donc admettre que : *les râfles, les peaux et les pépins contribuent, pour une large part, à la teneur en éléments phosphorés des vins, mais ne peuvent, en aucun cas, et surtout les pépins, être considérés comme source unique du phosphore organique.*

On peut également déduire des tableaux qui précèdent que la richesse en phosphore organique d'un vin sera d'autant plus grande que la proportion des râfles, peaux et pépins sera plus importante. Un corollaire obligé nous apprendra donc que les cépages à petits grains sont ceux qui doivent en contenir le plus, et c'est ce que l'expérience démontre.

Jusqu'ici où nous n'avons considéré que les parties solides de la vendange, nous pouvons nous rendre compte que dans l'Alicante, cépage à petits grains, elles apportent au liquide, par litre, une quantité de P_2O_5 sensiblement supérieure à celle

apportée, dans les mêmes conditions, par les mêmes parties de la grappe chez l'Aramon ; chose assez curieuse, pour les pépins notamment, les mêmes faits s'observent, aussi bien en 1908 qu'en 1907 et dans des limites relativement rapprochées.

La quantité d'acide phosphorique total qui passe dans le liquide, pendant le phénomène de fermentation, représente environ les 14 % de l'acide phosphorique total contenu dans les pépins secs. Dans ces conditions, il est facile de prévoir que, dans le liquide où auront séjourné les pépins, il ne devra y avoir que des quantités très faibles de P_2O_5 .

Cette diminution de la richesse en acide phosphorique du pépin pourrait être une des causes qui influent sur la destruction de la puissance germinative de la graine du raisin. On sait, en effet, que des pépins fermentés ne sont pas susceptibles de germer ou, en tout cas, le pourcentage de graines germées est très faible. Ces faits résultent de travaux exécutés par C. HAMBOECK (54) sur *la graine de la vigne à l'état de repos et pendant la germination*. Pour cet auteur, l'alcool et la température assez élevée de la fermentation seraient les causes de cette mort du pépin.

Maintenant que nous avons constaté que, dans toutes les parties solides de la grappe, il existait un composé organo-phosphorique, nous allons effectuer nos recherches dans la partie liquide du grain ou pulpe. Nos analyses portent plutôt sur le moût que sur la pulpe véritable. Cependant, comme ce dernier renfermait en grande quantité les débris des cellules de la pulpe, nous pouvons considérer les résultats obtenus comme correspondant sensiblement à cette pulpe.

(D) PULPE

L'examen de cette partie de la grappe est excessivement délicat, en ce sens que, renfermant la presque totalité des sucres du raisin, il est très difficile de l'obtenir dans un état de siccité suffisant pour en permettre l'analyse. Cependant, nous y sommes arrivé en mélangeant le moût à du quartz très pur, concassé

grossièrement et lavé, à plusieurs reprises, par de l'acide chlorhydrique à l'ébullition. Toutes les évaporations, sauf celles effectuées sur les échantillons dans lesquels on devait titrer l'acide phosphorique total, ont été faites, au début de l'opération, dans des étuves à air chaud où la température était maintenue à 48-50° C., puis, vers la fin, dans l'autoclave à vide BOUFFARD où on opérait à la température de 45° C. et sous une pression de 60 millimètres de mercure. Dans ces conditions, on arrivait à évaporer 500 cent. cubes dans un minimum de 4 jours.

Dès que la concentration était suffisante pour amener la masse à consistance sirupeuse, on l'agitait continuellement, à l'aide d'une baguette de verre, afin d'empêcher la formation à la surface du sirop d'une pellicule cristallisée, qui aurait empêché l'action du vide de se faire sentir jusqu'au fond de la capsule où se trouvait toujours la partie la moins consistante. De cette manière, et le quartz aidant, on obtenait une matière granuleuse et suffisamment friable pour être traitée à l'éther et à l'alcool et permettre à ces dissolvants de la pénétrer dans toutes ses parties.

La masse desséchée est traitée, à deux ou trois reprises, par l'alcool absolu. d'abord dans un entonnoir à décantation, puis mise dans une cartouche et épuisée à l'appareil SOXHLET. La filtration du liquide alcoolique à travers la cartouche se fait difficilement, car les particules fines et sucrées de la matière finissent par en pénétrer peu à peu les pores et tapisser l'intérieur d'une couche continue rendant difficile, sinon impossible, la filtration. Il est cependant difficile d'opérer autrement, car on risquerait, en travaillant à l'air libre, d'hydrater l'alcool absolu, ce qui pourrait amener des perturbations dans l'extraction des matières solubles.

Ceci posé, voyons quels sont les résultats d'analyse, obtenus en opérant sur les pulpes de 1907 et 1908, correspondant aux râfles, peaux et pépins précédemment examinés. Cette analyse a porté sur 100 centicubes, quand il s'est agi de doser l'acide phosphorique total, et sur 500 centicubes, pour le dosage de l'acide phosphorique organique.

De manière à bien faire voir les différences existant dans les

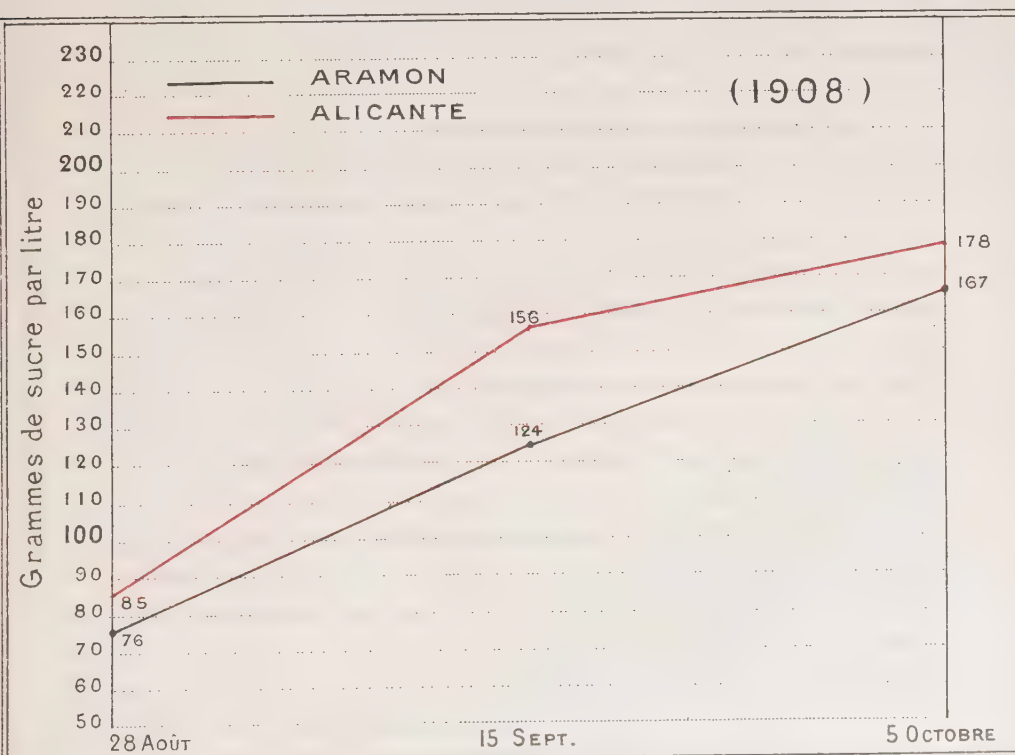
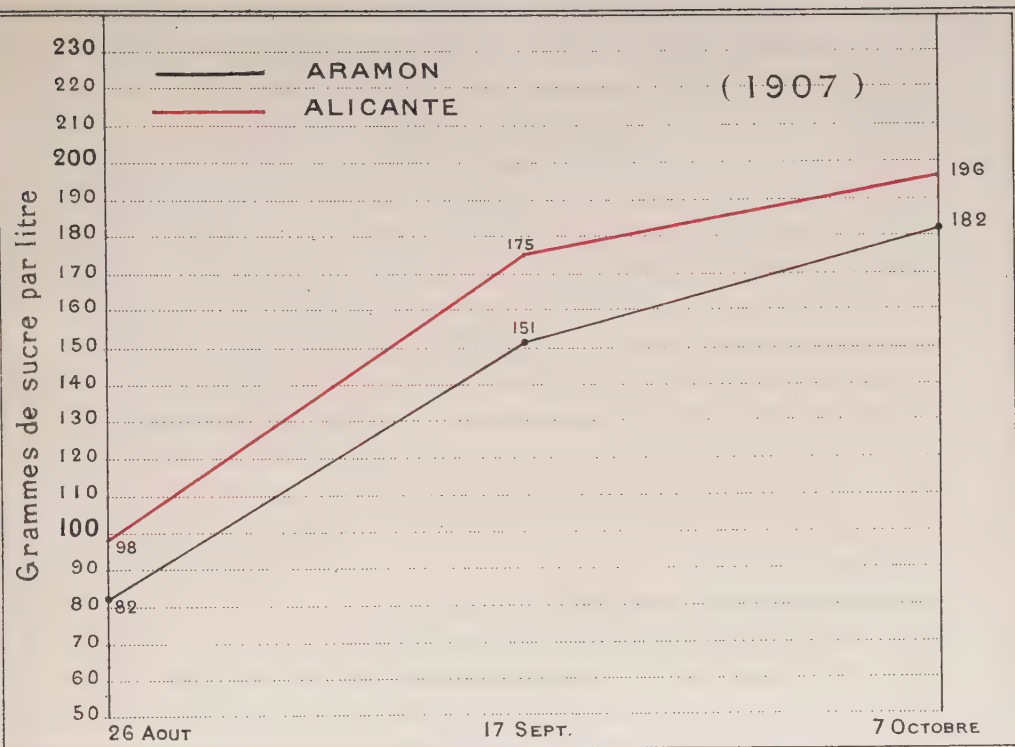
essais aux diverses époques de maturité, nous indiquons leur richesse en sucre, ce qui nous donnera des indications suffisantes pour pouvoir en tirer certaines conclusions :

Année 1907

Cépages et dates de la cueillette	Sucres o/oo	Phosphore total o/oo		Phosphore organique o/oo	
	exprimé en :	exprimé en :		exprimé en :	
	C ⁶ H ¹² O ⁶	P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵
Aramon 26 août....	82 ^{sr}	0 105	0.0671	0.0150	0 0096
— 17 septembre	151	0.130	0.0831	0.0150	0.0096
— 7 octobre..	182	0.140	0.0895	0.0170	0 0108
Alicante 26 août....	98	0.130	0.0831	0.0160	0.0102
— 17 septembre	175	0 210	0.1340	0.0195	0.0124
— 7 octobre .	196	0.230	0.1470	0.0200	0.0128
Aramon.....	151	0 120	0.0760	0.0160	0.0102
Carignan .. .	156	0.180	0.1150	0 0175	0.0112
Morastel.....	149	0.150	0.0960	0.0170	0.0108
Jacquez .. .	164	0.130	0.0831	0.0170	0 0108
Alicante.....	157	0.140	0.0895	0.0180	0 0115

Ainsi qu'il est facile de le voir, tout au moins pour ce qui concerne les cinq derniers vins, on a opéré sur des raisins non encore très mûrs, et pour le Jacquez, en particulier, la pauvreté en sucre est frappante. En effet, alors qu'en temps ordinaire, ce cépage est susceptible de donner des moûts contenant de 210 à 230 grammes de sucre, ici, il n'en contient que 164 grammes, correspondant à peine à 9°5 d'alcool.

Les essais de l'année 1908 se bornent à ceux qui intéressent les diverses époques de maturation. Les autres essais n'ont pu être faits, la matière première ayant fait défaut au moment où elle aurait dû être utilisée.



Année 1908

Cépages et dates de la cueillette	Sucres o/oo exprimé en :	Phosphore total o/oo exprimé en :		Phosphore organique o/oo exprimé en :	
	C ⁶ H ¹² O ⁶	P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵
Aramon 28 août. . . .	76	0.120	0.0760	0.0095	0.00607
— 15 septembre	124	0.120	0.0760	0.0100	0.00640
— 5 octobre..	167	0.160	0.1020	0.0180	0.01150
Alicante 28 août. . . .	83	0.130	0.0831	0.0150	0.00960
— 15 septembre	156	0.170	0.1080	0.0195	0.01247
— 5 octobre..	178	0.240	0.1520	0.0195	0.01247

L'examen des résultats obtenus nous montre que les moûts contiennent également une combinaison du phosphore soluble dans l'alcool absolu et de nature vraisemblablement organique. Ils viennent donc en contradiction avec l'idée, admise par WEIRICH et ORTLIEB (36), que le moût ne contient pas de phosphore soluble. En effet, dans une phrase de leur travail, ces auteurs disent notamment, en combattant le chauffage de la vendange : « Ce procédé (le chauffage des moûts) ne détruit pas » la lécithine, puisque *le moût n'en renferme pas*; mais il empêche » la lécithine des pépins d'entrer en solution dans le vin, du » moment que les pulpes et pépins sont séparés du moût. Parce » procédé, on obtient un liquide alcoolique avec moins d'extrait » sec et surtout sans lécithine. »

On voit qu'il ne subsiste pas le moindre doute dans l'esprit des auteurs et qu'ils sont fermement convaincus des faits qu'ils avancent. Nos chiffres paraissent devoir leur donner tort, tout au moins dans les conditions de l'expérience; ils viennent à l'appui de l'hypothèse émise par M. ROSENSTIEHL, qui n'admet pas que le phosphore soluble ne peut se trouver que dans le pépin et qu'au contraire il doit en exister dans le moût, sinon en dissolution, du moins en suspension.

Dans tous les essais que nous avons effectués, nous avons toujours remarqué que le moût contenait sensiblement plus

de composés phosphorés solubles que les parties solides de la grappe. Il est possible et même certain que l'élément soluble de toutes ces parties solides, enrichissant le milieu, représente, à peu de chose près, les quantités de phosphore nécessaires à la vie du ferment. C'est ce que nous examinerons plus loin et ce qui nous permettra d'établir un bilan approché des quantités de phosphore organique total.

La quantité de phosphore soluble trouvée dans les moûts représente une proportion variant du septième au treizième environ du phosphore total. Elle paraîtrait s'élever avec la maturité. En effet, de faible au début, elle augmente au fur et à mesure que le raisin mûrit.

(E) VINS

Ainsi que nous l'avons dit quand il a été question du choix des échantillons, les essais que nous avons effectués sur les vins sont assez nombreux. En effet, indépendamment de ceux se rapportant aux diverses époques de maturation, ils ont porté sur des vins obtenus aux mêmes époques par des méthodes différentes de vinification (blanc, rouge, macération, sulfitage) et des vins provenant de vendange dans laquelle on avait ajouté des produits œnologiques, susceptibles de se retrouver plus tard et donner, dans le cas qui nous occupe, des résultats venant corroborer ceux que l'on trouve avec les vins naturels. Une de ces additions, la seule intéressante, est l'introduction dans la vendange de phosphate bicalcique.

A l'aide de toutes ces données, nous essayerons de dégager, des résultats obtenus, un certain nombre d'indications qui nous permettront plus tard de poser des conclusions nettes, dégagées de toute contingence.

Comme pour le moût, le dosage a été effectué sur 100 centi-cubes de vin pour la recherche du phosphore total et sur 500 centi-cubes pour le phosphore organique. Dans ce dernier cas, l'extraction ne s'est pas faite comme précédemment, d'abord parce que la quantité d'extrait sec n'était pas toujours suffi-

sante pour garnir la cartouche du Soxhlet, ensuite parce que la quantité de matières pectiques et mucilagineuses étant énorme, la filtration ne se faisait pas et il y avait, au bout de fort peu de temps, engorgement de l'appareil.

Afin d'obtenir quand même des résultats concordants, nous avons effectué cette extraction, en nous servant de l'entonnoir à décantation. L'extrait sec, mélangé avec du quartz, était agité avec 50 centicubes d'alcool absolu chaud, pendant environ dix minutes. Cette opération était renouvelée 5 fois. Il était inutile de pousser plus loin le lavage, car, après la cinquième opération, l'alcool ne dissolvait plus rien. Les extraits réunis étaient filtrés sous un vide restreint et l'on opérait sur le résidu de l'évaporation. Inutile de dire que l'alcool était récupéré de la manière dont il a déjà été question.

Le résidu de l'extraction était traité, d'abord à froid, puis à chaud, par l'acide nitrique pur et concentré (42° B.). Quand l'attaque était terminée, ce dont on pouvait se rendre compte par l'addition d'une goutte d'acide sulfurique, qui ne devait pas produire de charbonnement, on portait la capsule au moufle en ajoutant environ 1^{er}. 5 de mélange oxydant (NO^3K et CO^3Na) de manière à fixer l'acide phosphorique. Comme dans ce dosage, on n'avait pas à redouter, dans le milieu, la présence de silice, il se faisait directement sur le liquide acide provenant de la dissolution des cendres.

Les échantillons de vin se sont conservés sains dans des bouteilles hermétiquement bouchées. Cependant, certains d'entre eux étaient sujets à la casse oxydasique et prenaient rapidement une très vilaine couleur, caractéristique, quand ils restaient pendant un temps relativement long exposés à l'action de l'air; des essais de contrôle effectués sur ces vins, sitôt sortis de la bouteille et après oxydation, nous ont démontré que cette transformation de la couleur n'entachait en rien la valeur des résultats obtenus.

Dans chaque tableau, une colonne a été également réservée à la richesse alcoolique du vin.

L'analyse des vins de 1907 a été effectuée en janvier 1908 et

en janvier 1909. Les vins de 1908 ont été examinés en janvier et en juillet 1909. Nous aurons, par la comparaison des résultats obtenus aux différentes époques, une idée de l'influence du *vieillessement* sur la teneur en phosphore organique du vin.

Le rapport $\frac{O}{T}$ inscrit dans la dernière colonne de chaque tableau, indique la quantité de phosphore organique pour 100 de phosphore total.

Année 1907. — Analyses de janvier 1908

Cépages, dates de la cueillette et nature des vinifications	Alcool	Phosphore total o/oo exprimé en :		Phosphore organique o/oo exprimé en :		$\frac{O}{T}$
		P ² O ⁵ ·Mg ²	P ² O ⁵	P ² O ⁵ ·Mg ²	P ² O ⁵	
Aramon 26 août <i>blanc</i> ..	4.8	0.095	0.0610	0.010	0.00640	10.57
— — <i>rouge</i> ..	4.7	0.110	0.0700	0.0145	0.00728	10.28
— — <i>cuvage</i> ..	4.5	0.145	0.0925	0.016	0.01020	11.00
Aramon 17 sept. <i>blanc</i> ..	8.9	0.110	0.0700	0.012	0.00760	10.86
— — <i>rouge</i> ..	8.5	0.130	0.0831	0.014	0.00895	10.80
— — <i>cuvage</i> ..	8.4	0.165	0.1050	0.019	0.01200	11.50
Aramon 7 oct. <i>blanc</i> ..	10.7	0.130	0.0831	0.015	0.00960	11.50
— — <i>rouge</i> ..	10.0	0.145	0.0925	0.017	0.01080	11.70
— — <i>cuvage</i> ..	9.9	0.180	0.1150	0.024	0.01530	13.30
Alicante 2 août <i>blanc</i> ..	5.7	0.125	0.0800	0.016	0.01020	12.75
— — <i>rouge</i> ..	5.3	0.180	0.1150	0.025	0.01600	13.90
— — <i>cuvage</i> ..	4.9	0.220	0.1410	0.029	0.01850	13.42
Alicante 17 sept. <i>blanc</i> ..	10.3	0.180	0.1150	0.024	0.01530	13.30
— — <i>rouge</i> ..	10.0	0.260	0.1660	0.034	0.02170	13.10
— — <i>cuvage</i> ..	9.7	0.300	0.1920	0.040	0.02560	13.30
Alicante 7 oct. <i>blanc</i> ..	11.5	0.230	0.1470	0.028	0.01790	12.10
— — <i>rouge</i> ..	11.1	0.300	0.1920	0.039	0.02500	13.00
— — <i>cuvage</i> ..	10.9	0.440	0.2810	0.056	0.03580	13.00
Aramon témoin.....	8.65	0.120	0.0767	0.016	0.01020	13.30
— — <i>sulfite</i> ..	8.85	0.185	0.1180	0.025	0.01600	13.56
Carignan témoin.....	8.95	0.170	0.1080	0.024	0.01535	14.20
— — <i>sulfite</i> ..	9.2	0.210	0.1340	0.030	0.01920	14.33
Morastel témoin.....	8.6	0.145	0.0930	0.017	0.01080	11.60
— — <i>sulfite</i> ..	8.75	0.180	0.1150	0.026	0.01600	14.40
Jacquez témoin.....	9.2	0.130	0.0831	0.018	0.01150	13.80
— — <i>sulfite</i> ..	9.6	0.175	0.1120	0.024	0.01535	13.70
Alicante témoin.....	9.25	0.150	0.0960	0.017	0.01080	11.25
— — <i>sulfite</i> ..	9.2	0.175	0.1120	0.025	0.01600	14.30

Année 1907. — Analyses de janvier 1909

Cépages, dates de la cueillette et nature des vinifications	Alcool	Phosphore total o/oo		Phosphore organique o/oo		$\frac{O}{T}$
		exprimé en :		exprimé en :		
		P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	
Aramon 26 août <i>blanc</i> ...	4.75	0 095	0.0610	0 0120	0.00760	12 58
— — <i>rouge</i> ..	4.70	0.110	0.0700	0.0140	0.00895	12.78
— — <i>cuvage</i> ..	4.45	0.150	0.0960	0.0200	0.01280	13 30
Aramon 17 sept. <i>blanc</i> ..	8.90	0.140	0.0700	0.0140	0.00895	12.78
— — <i>rouge</i> ..	8.50	0.130	0 0831	0.0170	0.01080	13.00
— — <i>cuvage</i> ..	8.40	0 170	0.1080	0 0230	0.01470	13.60
Aramon 7 oct. <i>blanc</i> ..	10 70	0.130	0 0831	0.0170	0.01080	13 00
— — <i>rouge</i> ..	10 00	0.140	0.0896	0.0190	0.01210	14.70
— — <i>cuvage</i> ..	9.90	0.180	0 1150	0.0300	0.01920	16.70
Alicante 26 août <i>blanc</i> ...	5.60	0 130	0.0831	0 0175	0.01120	13.50
— — <i>rouge</i> ..	5.30	0.180	0.1150	0.0300	0.01920	16 70
— — <i>cuvage</i> ..	4 85	0.210	0.1340	0.0340	0.02170	16.20
Alicante 17 sept. <i>blanc</i> ...	10.30	0.180	0 1150	0.0250	0.01600	14.00
— — <i>rouge</i> ..	10.00	0.250	0.1600	0.0390	0.02500	15.60
— — <i>cuvage</i> ..	9.70	0 300	0.1920	0 0460	0.02950	15 80
Alicante 7 oct. <i>blanc</i> ..	11.50	0.230	0.1470	0.0330	0 02110	14 36
— — <i>rouge</i> ..	11.00	0.300	0 1920	0.0450	0.02880	15.00
— — <i>cuvage</i> ..	10.85	0.430	0.2750	0 0650	0.04150	15.45
Aramon témoin.....	8 60	0 120	0 0767	0 0180	0.01150	13 00
— — <i>sulfite</i> ..	8.85	0.180	0.1150	0.0290	0.01850	16.00
Carignan témoin.....	8.95	0.170	0 1080	0.0280	0 01790	16 60
— — <i>sulfite</i> ..	9.20	0.210	0.1340	0.0360	0.02300	17.00
Morastel témoin.....	8.60	0 150	0.0960	0 0200	0.01280	13.00
— — <i>sulfite</i> ..	8.70	0 180	0.1150	0 0300	0.01920	16.70
Jacquez témoin.....	9 20	0.130	0.0831	0.0210	0.01340	16.00
— — <i>sulfite</i> ..	9 60	0 180	0.1150	0.0300	0.01950	17.00
Alicante témoin.....	9.20	0.150	0.0960	0.0200	0.01280	13.00
— — <i>sulfite</i> ..	9.20	0 170	0.1080	0.0240	0.01850	17.00

Nous trouvons, dans ces tableaux, une preuve à l'appui de ce que nous pensions au moment où nous étudions les pépins, c'est-à-dire que ce sont les cépages à petits grains qui doivent contenir le plus de composés phosphorés. Ici, en effet, l'hypothèse se vérifie et c'est bien l'Alicante-Bouschet qui a une teneur en cet élément notablement supérieure à celle que l'on rencontre dans l'Aramon.

Année 1908

Les essais ont été effectués de la même manière qu'en 1907 et sur les deux mêmes types de cépages. Les résultats sont les suivants :

Analyses de janvier 1909

Cépages, dates de la cueillette et nature des vinifications		Alcool	Phosphore total o/o		Phosphore organique o/o		$\frac{O}{T}$
			exprimé en :		exprimé en :		
			P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	
Aramon 28 août	<i>blanc...</i>	4.5	0.110	0.0700	0.012	0.00760	10.85
—	<i>rouge.</i>	4.3	0.120	0.0760	0.014	0.00895	11.80
—	<i>cuvage.</i>	4.2	0.143	0.0925	0.018	0.01150	12.40
Aramon 15 sept.	<i>blanc.</i>	7.4	0.130	0.0831	0.011	0.00700	9.20
—	<i>rouge.</i>	7.0	0.165	0.1050	0.016	0.01020	9.70
—	<i>cuvage.</i>	6.9	0.180	0.1150	0.019	0.01210	10.50
Aramon 5 oct.	<i>blanc...</i>	9.8	0.150	0.0960	0.016	0.01020	10.60
—	<i>rouge...</i>	9.3	0.180	0.1150	0.022	0.01420	12.26
—	<i>cuvage.</i>	9.15	0.220	0.1440	0.028	0.01790	12.70
Alicante 28 août	<i>blanc...</i>	4.9	0.120	0.0760	0.011	0.00700	9.20
—	<i>rouge...</i>	4.6	0.150	0.1150	0.015	0.00960	8.30
—	<i>cuvage.</i>	4.45	0.195	0.1247	0.020	0.01280	10.25
Alicante 15 sept.	<i>blanc.</i>	9.2	0.160	0.1020	0.014	0.00895	8.87
—	<i>rouge.</i>	8.8	0.195	0.1247	0.020	0.01280	10.25
—	<i>cuvage.</i>	8.65	0.230	0.1470	0.028	0.01790	12.20
Alicante 5 oct.	<i>blanc...</i>	10.5	0.220	0.1440	0.026	0.01660	11.77
—	<i>rouge.</i>	10.1	0.280	0.1790	0.030	0.01920	10.72
—	<i>cuvage.</i>	9.8	0.335	0.2140	0.036	0.02300	10.75

De ces quatre tableaux, on peut essayer de dégager certains données, qui les résumeront d'ailleurs et qui nous permettront de nous rendre compte de l'influence de certains facteurs sur les quantités plus ou moins importantes de phosphore

Analyses de juillet 1909

Cépages, dates de la cueillette et nature des vinifications	Alcool	Phosphore total o/oo		Phosphore organique o/oo		$\frac{O}{T}$
		exprimé en :		exprimé en :		
		P ² (O) Mg ³	P ² (O) ⁵	P ² (O) ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	
Aramon 28 août <i>blanc...</i>	4.50	0.110	0.0700	0.013	0.00831	11.87
— — <i>rouge...</i>	4.30	0.120	0.0767	0.015	0.00960	12.50
— — <i>cuvage</i>	4.20	0.150	0.0960	0.021	0.01340	14.00
Aramon 15 sept. <i>blanc...</i>	7.40	0.130	0.0831	0.013	0.00831	10.00
— — <i>rouge...</i>	6.95	0.160	0.1020	0.020	0.01280	12.50
— — <i>cuvage</i>	6.90	0.180	0.1150	0.025	0.01600	14.00
Aramon 5 oct. <i>blanc...</i>	9.75	0.150	0.0960	0.019	0.01215	12.65
— — <i>rouge...</i>	9.50	0.180	0.1150	0.026	0.01660	14.43
— — <i>cuvage</i>	9.10	0.210	0.1340	0.034	0.02170	16.20
Alicante 28 août <i>blanc...</i>	4.90	0.120	0.0767	0.014	0.00895	11.60
— — <i>rouge...</i>	4.60	0.150	0.0960	0.018	0.01150	12.00
— — <i>cuvage</i>	4.40	0.190	0.1215	0.025	0.01600	13.10
Alicante 18 sept. <i>blanc...</i>	9.10	0.160	0.1020	0.017	0.01080	10.60
— — <i>rouge...</i>	8.80	0.200	0.1280	0.026	0.01660	13.00
— — <i>cuvage</i>	8.60	0.230	0.1470	0.034	0.02070	14.70
Alicante 5 oct. <i>blanc...</i>	10.50	0.220	0.1400	0.029	0.01850	13.20
— — <i>rouge...</i>	10.10	0.280	0.1790	0.036	0.02300	12.80
— — <i>cuvage</i>	9.70	0.330	0.2110	0.043	0.02750	13.70

que l'on est susceptible de rencontrer dans un vin. Parmi ces diverses influences nous examinerons :

- 1° Influence du cépage ;
- 2° Influence du degré de maturité des raisins ;
- 3° Influence des méthodes de vinification adoptées ;
- 4° Influence du vieillissement ;
- 5° Influence de la pasteurisation.

1° *Influence du cépage.* — Ainsi qu'il a été dit précédemment, à propos du choix des échantillons, les raisins ayant été cueillis toujours sur les mêmes pieds, placés dans le même terrain, fumés de la même manière, en un mot soumis aux mêmes façons culturales, nous nous croyons autorisé à attribuer à l'influence du cépage les différences que l'on observe entre les teneurs en phosphore total ou organique, chez l'Aramon et chez l'Ali-

cante-Bouschet. Nous voyons, en effet, qu'en ce qui concerne la teneur en acide phosphorique total, elle est d'environ 33 % plus élevée chez le cépage teinturier que chez l'Aramon. Cela tient, à n'en pas douter, d'une part, à ce que le nombre de grappes nécessaires pour fournir le même volume de moût est plus grand dans un cas que dans l'autre, ensuite, que la richesse moyenne de chaque élément constitutif de la grappe est plus grande chez l'Alicante que chez l'Aramon.

Ce fait de la richesse plus grande des teinturiers en phosphore n'est pas nouveau pour nous. En effet, en 1903-1904, nous avons pu nous rendre compte que des vins de Jacquez du Var à très petits grains et des vins d'hybrides producteurs directs étaient excessivement riches et contenaient par litre de 3 à 400 milligrammes de cet élément, exprimés en acide phosphorique.

On doit donc, à notre avis, attacher une grande importance à la nature du cépage et ne pas faire, de la plus ou moins grande richesse d'un vin en acide phosphorique, un critérium de qualité.

Nous voyons effectivement, dans le cas qui nous intéresse, que l'Alicante, cépage donnant un vin rarement consommé seul, mais formant la base de presque tous les coupages, est plus riche en P_2O_5 que l'Aramon. Cependant, tout le monde sait qu'un bon Aramon a, au point de vue de la qualité et des caractères organoleptiques, une énorme supériorité sur l'Alicante qui est *gros*, *plat* et peu prisé dans la consommation courante.

D'autre part, il serait dangereux de généraliser et dire, par exemple, que seuls les vins grossiers ont une richesse très grande en éléments phosphorés. En effet, d'autres facteurs peuvent intervenir. Le cépage, en lui-même, bien qu'ayant de petits grains et de petites grappes, peut donner des vins de qualité. Il est évident que, placé dans la région méridionale de la France et nos essais n'ayant porté que sur deux types de cépages, nous avons vu que celui dont le vin était inférieur contenait, cependant, le plus de composés phosphorés. Mais il n'en est pas partout de même; en Bourgogne, par exemple, où le cépage

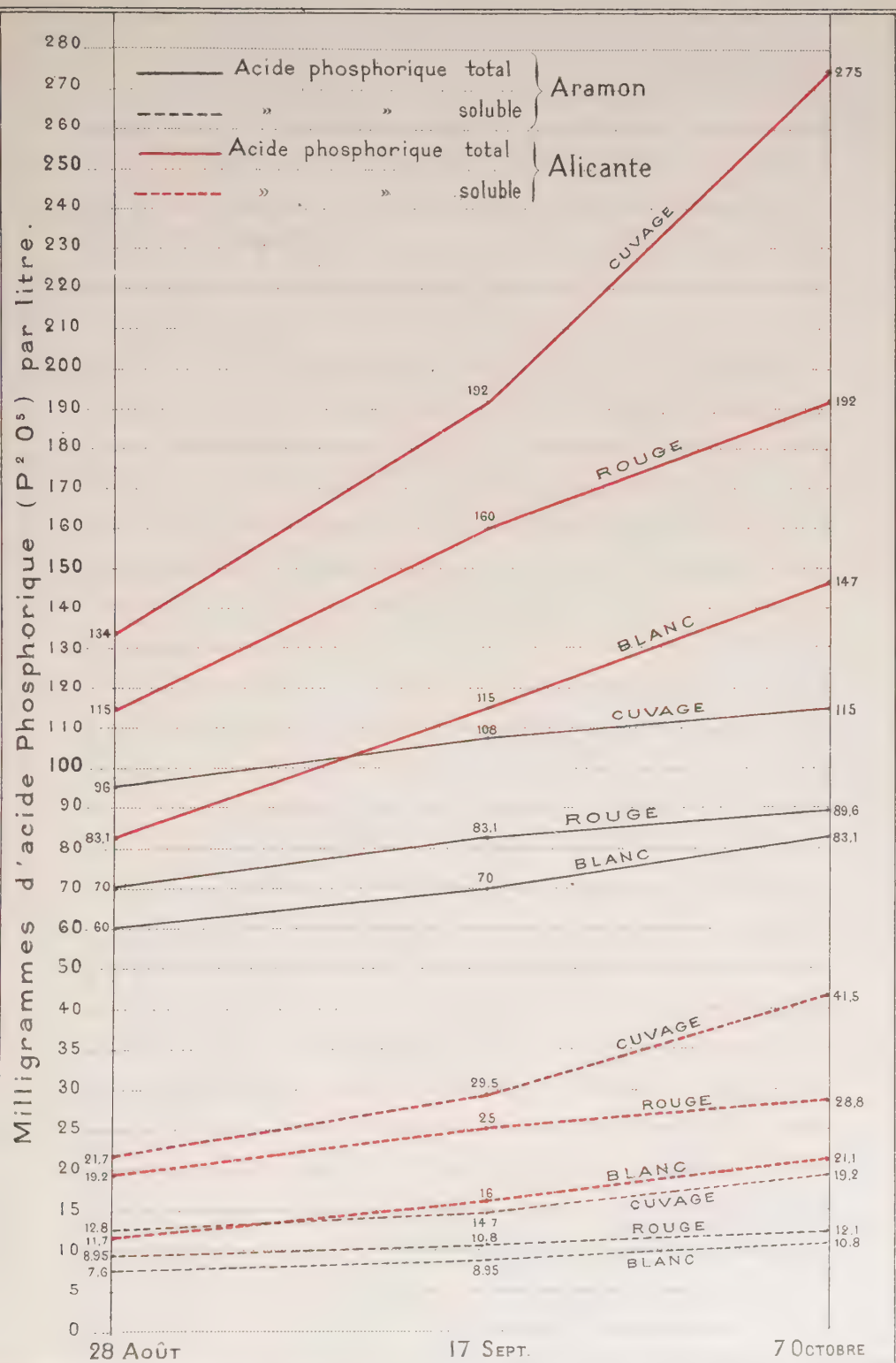
dominant est le Pinot, il semblerait que la richesse en acide phosphorique ait une influence sur la qualité et la valeur marchande des vins. C'est ainsi que, d'après M. PATUREL (55), pour les vins de la récolte 1903, la différence entre les prix des vins aurait été de 35 francs la pièce et au-dessus, pour une différence moyenne de 0^{gr},124 par litre. Ces différences, dans la valeur marchande, ne pourraient-elles pas également être attribuées à l'influence du terrain, aux influences culturales ou aux soins apportés à la vinification ? Il semblerait, en effet, en examinant la provenance des vins désignés par l'auteur, que les moins riches en acide phosphorique sont toujours ceux d'une même région viticole, ce qui viendrait à l'appui de notre hypothèse. Ne voyons-nous pas autour de nous, des propriétaires faire des vins de qualité bien inférieure, alors que leurs voisins, placés dans des conditions analogues, en font d'excellents ? Ce que l'on peut dire et cela, nous le croyons, avec raison, c'est que la richesse des vins en acide phosphorique est facteur des cépages qui les produisent.

2° *Influence du degré de maturité de la vendange.* — Les prises d'échantillons effectuées les 26-28 août, 17-15 septembre, 7-5 octobre 1907 et 1908 sont susceptibles de nous donner des renseignements sur l'action de la maturité et nous expliquer pourquoi certains vins sont plus riches en acide phosphorique que d'autres, le cépage et les autres facteurs restant les mêmes, d'ailleurs. En effet, l'examen des tableaux précédents nous donne de précieuses indications. Nous voyons qu'au fur et à mesure que le raisin mûrit, sa richesse en phosphore total et organique augmente. Dans l'Aramon, elle passe de 67^{mgr} 4 par litre à 89^{mgr} 3, soit un gain de 34 % environ. De même, chez l'Alicante, l'augmentation est encore plus considérable, car le gain est de 76 %. En effet, de 83 milligrammes dans les essais d'août, elle passe à 147 milligrammes dans l'essai d'octobre (ces chiffres sont ceux obtenus sur les vins vinifiés en blanc). Il est donc facile de conclure que plus un raisin sera cueilli mûr et plus le vin qui en proviendra sera riche en éléments

phosphorés. Il est, d'ailleurs, à remarquer que le phosphore organique suit une marche sensiblement parallèle et que, de 7^{mgr},6 par litre au début, il passe à 10^{mgr},8 chez l'Aramon, et de 11^{mgr},2 à 21^{mgr},4 chez l'Alicante. Ce fait de l'augmentation de l'acide phosphorique total, au fur et à mesure de la maturation, ressort des résultats indiqués par M. MUNTZ (56). Effectivement, cet auteur remarque que les vins les plus riches de nos régions sont ceux récoltés sur les coteaux et dans le Roussillon ; par contre, les plus pauvres sont les vins ordinaires du Midi. Cela tient, justement, à ce que, dans les deux premiers exemples, les raisins sont cueillis tardivement, tandis que, dans les plaines, ils le sont, au contraire, très tôt. Cette richesse a encore une autre origine que nous étudierons plus loin, quand nous nous occuperons des méthodes de vinification adoptées dans ces différentes régions.

L'augmentation de la richesse en éléments phosphorés du vin avec la maturation paraît évidente au premier examen. En effet, tout le monde sait que l'extrait et les matières minérales d'un vin sont en proportion d'autant plus grande que la vendange a été cueillie plus mûre. Tout fait donc prévoir que, si les matières minérales augmentent, les phosphates doivent suivre la même progression. Si donc la richesse en acide phosphorique du vin était un critérium de sa qualité, il y aurait évidemment intérêt à vendanger toujours très tard. Ainsi que nous le verrons, on aurait en même temps l'avantage d'augmenter la proportion des composés phosphorés solubles dans l'alcool absolu. Les graphiques que nous donnons ci-contre montreront, mieux que toute dissertation, l'augmentation sensible des éléments totaux et solubles en rapport avec le degré de la maturation.

3° *Influence des méthodes de vinification adoptées.* — Les essais que nous avons effectués pour nous rendre compte de cette influence sont absolument comparables, car, à part les différences apportées par l'introduction dans le moût de quantités connues de râfles, peaux et pépins, tous les autres facteurs ont été les mêmes (température, aération, etc.). Les manipulations, qu'on a dû faire pour obtenir une clarification parfaite des pro-



duits obtenus, ont été effectuées de la même manière pour tous les essais. Ce qui, dans nos tableaux, porte le nom de *cuvage* correspond à ce que nous avons appelé *essai de macération*, au moment où nous nous sommes occupé de la préparation des échantillons. La durée de cette macération a été d'environ un mois, tandis que, dans la vinification *rouge*, le liquide n'est resté au contact des parties solides de la râfle que 5 jours environ. Le décuvage de l'essai macération a été effectué, quand les râfles et les peaux, qui avaient formé chapeau, eurent commencé à se noyer. Si, maintenant, nous nous reportons aux tableaux, nous voyons d'une manière indiscutable, tout au moins dans les conditions de l'expérience, que le cuvage amène une augmentation du phosphore total et soluble. C'est surtout dans les essais ayant porté sur l'Alicante que l'on remarque bien l'influence du cuvage. Effectivement, dans le cas de l'essai du 7 octobre 1907, par exemple, l'acide phosphorique total passe de 147 milligrammes dans l'essai *fait en blanc* à 281 milligrammes dans l'essai *cuvage*, ce qui correspond à environ 90 % de gain. Chez l'Aramon, bien que cette augmentation soit moindre, elle n'en est pas moins évidente et correspond à 38 % environ.

Quand nous nous sommes occupé des pépins, des râfles et des peaux, nous avons remarqué que ces diverses parties de la grappe abandonnaient au vin une notable partie de leur acide phosphorique. Nos essais, après fermentation, ont porté sur des pépins n'ayant séjourné que 5 jours au plus avec le liquide; il n'est donc pas impossible d'admettre que la perte observée sur ces échantillons aurait été plus grande si les recherches avaient été faites sur des pépins ayant macéré, et dans des conditions identiques à celles effectuées pour les pépins de l'essai *fait en rouge*. Malheureusement, les quelques essais que nous avons faits n'ont porté que sur de très faibles quantités de matières premières et ne nous ont pas paru suffisamment précis pour être enregistrés. Nous nous proposons d'ailleurs d'étudier plus tard les différentes modifications apportées aux pépins, du fait de la macération.

Nous avons démontré, avec notre collègue et ami E. DUPONT (37), que l'acide sulfureux avait sur la constitution des vins une

très grande influence, en ce sens que la proportion des matières extractives et minérales était augmentée. Nous trouvons une preuve de ce fait dans nos tableaux : effectivement, les quantités d'acide phosphorique trouvées dans des vins sulfités ont toujours été supérieures à celles fournies par les témoins. Cette augmentation, en faveur des vins sulfités, oscille entre 12 et 50 % selon le cépage considéré.

De la réunion de tous ces faits, on peut tirer la déduction suivante : De toutes les méthodes de vinification ordinairement adoptées par la pratique œnologique, la vinification en blanc est celle qui donne les produits les plus pauvres en matériaux phosphorés, surtout si on la met en comparaison avec les vinifications en rouge avec cuvage normal, macération ou sulfitage.

On trouve, dans les résultats donnés par M. MUNTZ (36), une confirmation de tout ce qui précède. Les chiffres les plus élevés correspondent, effectivement, à des vins provenant des régions où la durée du cuvage est excessivement longue. Il n'était pas rare de voir, il y a quelques années encore, dans le Roussillon et sur les coteaux (Saint-Georges, notamment, cité par l'auteur), la durée du cuvage se prolonger jusqu'aux premiers froids. D'autre part, les résultats les plus faibles s'appliquent aux vins ordinaires, décuvés très rapidement, soit par suite du manque de logement, soit pour satisfaire aux demandes du commerce, qui avait remarqué qu'un cuvage peu prolongé augmentait la finesse du vin et rendait plus agréable sa consommation immédiate.

Ayant observé que la teneur en phosphore total était d'autant plus importante que le vin contenait plus de matières extractives et minérales, nous nous sommes demandé comment agirait, sur la forme organique, l'addition à la vendange de *phosphates* et plus particulièrement de *phosphate de chaux*, très souvent employé en grande pratique. Nos expériences ont été faites sur des vendanges identiques à celles de nos autres essais, ce qui nous permettra d'établir des comparaisons. Malheureusement, elles n'ont été effectuées qu'en 1908, ne nous ayant été suggérées qu'à la suite des analyses de 1907.

La quantité de phosphate ajoutée a été d'environ 200 grammes par hectolitre. Voici les résultats analytiques obtenus :

Année 1908. — Analyses de juillet 1909

Cépages et dates de la cueillette	Alcool	Phosphore total o/oo exprimé en :		Phosphore organique o/oo exprimé en :		$\frac{O}{T}$
		P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	
Aramon 5 oct. <i>blanc...</i>	9°75	0.300	0.1920	0.041	0.02620	13.60
— — <i>rouge...</i>	9.3	0.390	0.2500	0.059	0.03770	15.00
— — <i>cuvage.</i>	9.1	0.480	0.3070	0.082	0.05245	17.00
Alicante 5 oct. <i>blanc...</i>	10.5	0.640	0.4090	0.070	0.04480	10.90
— — <i>rouge...</i>	10.1	0.920	0.5880	0.096	0.06140	10.40
— — <i>cuvage.</i>	9.7	0.990	0.6330	0.102	0.06520	10.30
Carignan témoin.....	9.5	0.700	0.4480	0.093	0.05900	13.17
— — <i>cuvage.</i>	9.2	0.820	0.5245	0.101	0.06460	12.30

Ces résultats nous démontrent que l'enrichissement d'un vin en composés phosphorés peut dépendre des manipulations diverses que l'on fait subir à la vendange. L'augmentation des composés solubles organiques suit sensiblement une marche parallèle à celle du phosphore total. Dans des essais étrangers à notre étude, nous avons pu également nous rendre compte qu'on retrouvait de plus grandes quantités de cet élément dans des vins non phosphatés, mais provenant de vendanges traitées préventivement contre la pourriture grise avec un mélange de superphosphate, de soufre trituré et de sulfostéatite cuprique, peu avant la vendange. On voit donc combien il est difficile d'établir une classification dans les vins en se basant uniquement sur leur richesse en éléments phosphorés, ces derniers étant soumis à une foule de contingences qui peuvent induire en erreur l'opérateur, surtout si ce dernier n'est pas entièrement sûr de l'authenticité des échantillons examinés.

4° *Influence du vieillissement.* — Cette étude du vieillissement n'a pu porter sur des échantillons conservés pendant longtemps, puisque, dans un cas, le laps de temps écoulé entre deux

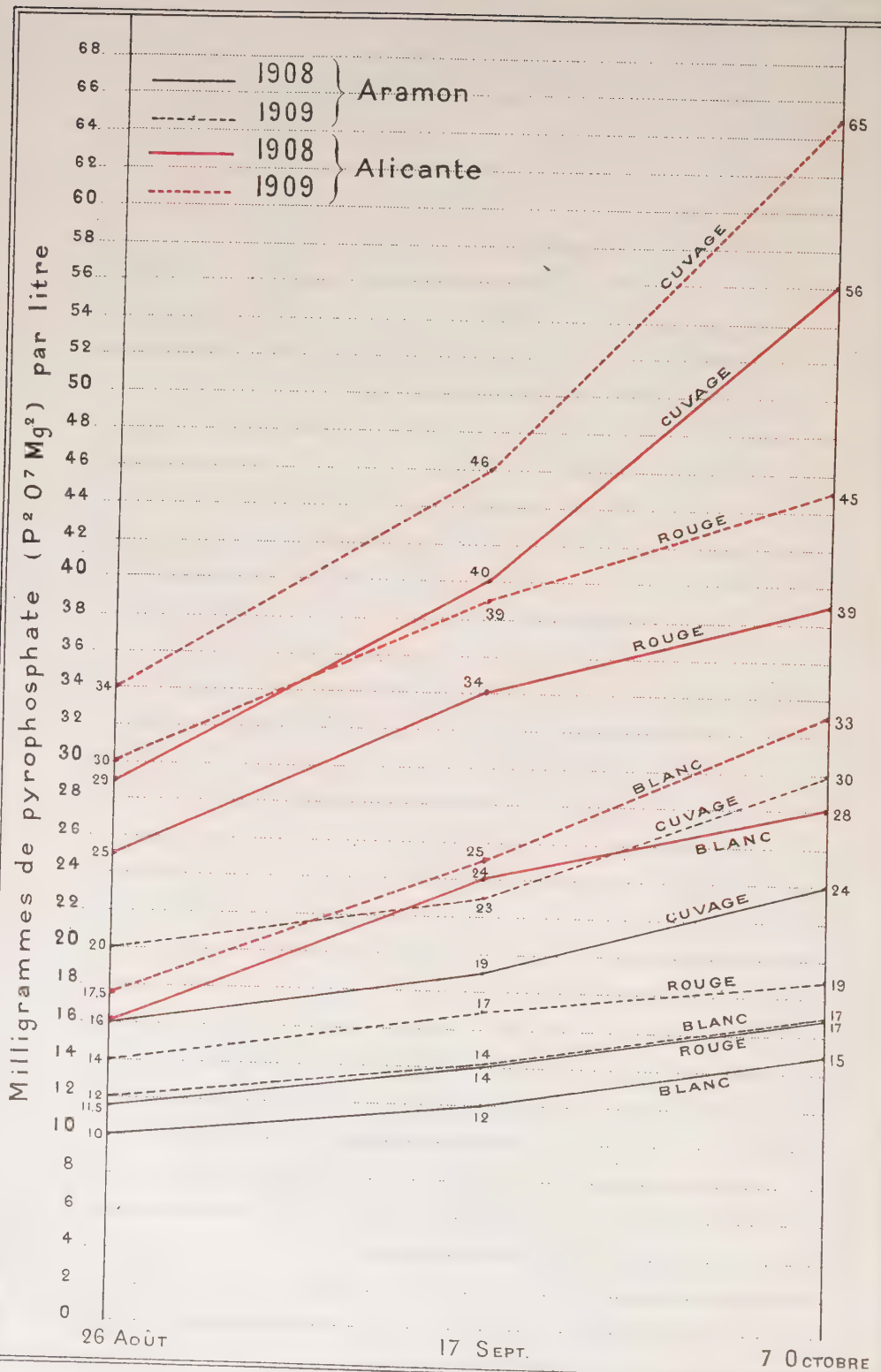
analyses est d'un an et dans l'autre, de six mois. Cependant, les différences que l'on observe dans les résultats obtenus avant et après sont difficilement imputables à des erreurs d'analyse.

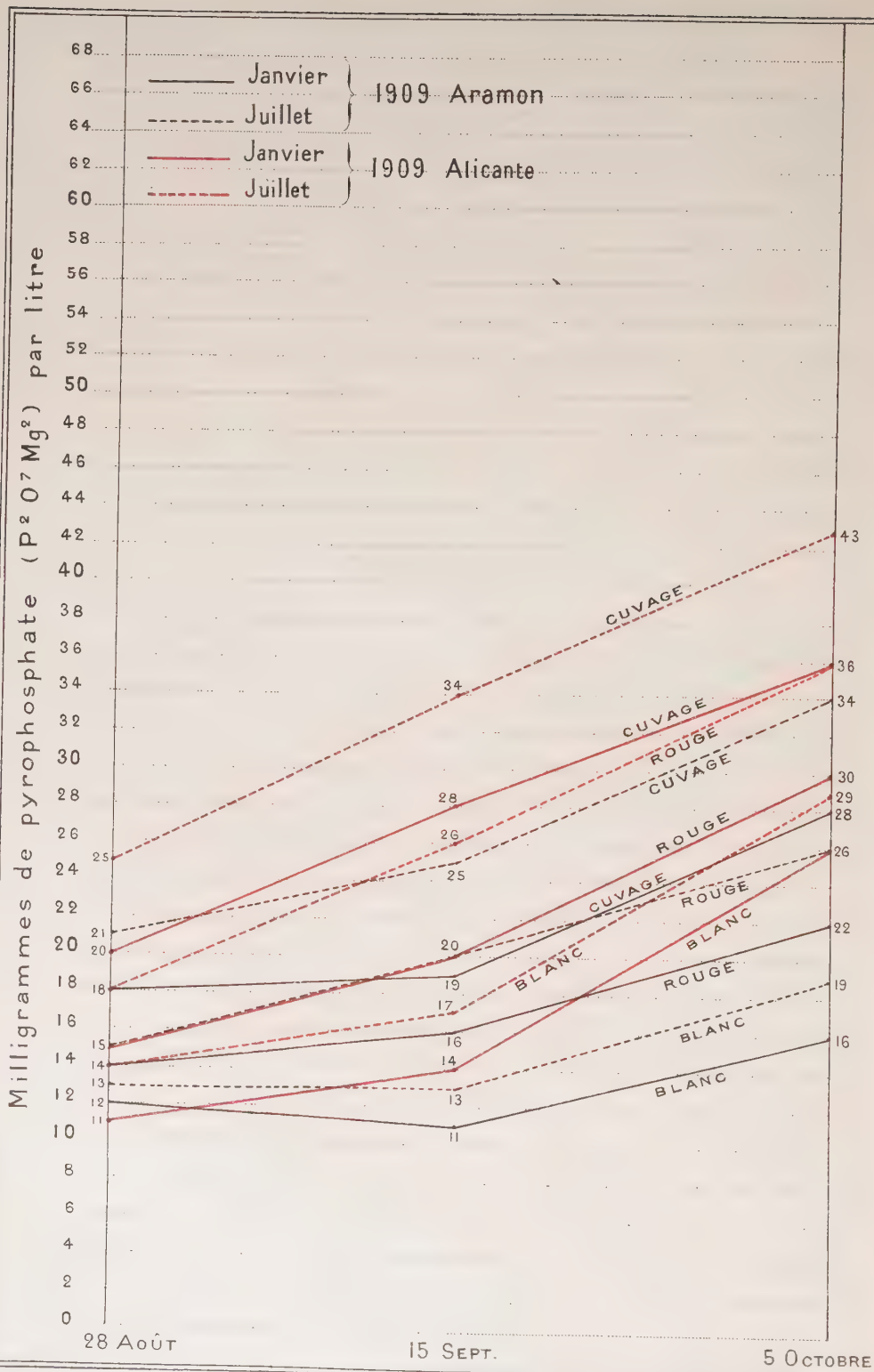
D'autre part, les vins, ayant été soutirés à plusieurs reprises et remis dans le verre, ont pu vieillir normalement ; d'ailleurs, les vins analysés au mois de janvier 1909, après plus d'un an de fabrication, présentaient bien la teinte caractéristique des vins légèrement usés. Néanmoins, malgré le peu de temps écoulé d'une analyse à l'autre, les transformations chimiques, qui peuvent s'effectuer au sein du liquide, s'accomplissent, sinon entièrement, du moins en partie suffisamment considérable pour être décelable par l'analyse.

L'influence du vieillissement porte uniquement sur le phosphore soluble, en élevant sa proportion. La teneur en phosphore total ne change pas ou presque pas, et les différences que l'on trouve oscillent entre -1 et $+1^{\text{mg}} \%$ de pyrophosphate de magnésie.

Si nous examinons plus particulièrement les résultats obtenus avec les vins de 1907, nous nous apercevons que les propor-

		1908	1909	Différence	Gain o/o	
Aramon	26 août....	<i>blanc...</i>	10.50	12.58	2.08	19.90
—	—	<i>rouge...</i>	10.26	12.78	2.52	24.60
—	—	<i>cuvage.</i>	11.00	13.33	2.33	21.20
—	17 septembre.	<i>blanc...</i>	10.86	12.78	1.92	17.68
—	—	<i>rouge...</i>	10.80	13.00	2.20	20.40
—	—	<i>cuvage.</i>	11.50	13.60	2.10	18.26
—	7 octobre...	<i>blanc...</i>	11.50	13.00	1.50	13.00
—	— ...	<i>rouge.</i>	11.70	14.70	3.30	26.50
—	— ...	<i>cuvage</i>	13.30	16.70	3.40	25.50
Alicante	26 août.....	<i>blanc..</i>	12.75	13.50	0.75	6.00
—	—	<i>rouge..</i>	13.90	16.70	2.80	20.00
—	—	<i>cuvage.</i>	13.12	16.20	3.08	23.40
—	17 septembre.	<i>blanc..</i>	13.30	14.00	0.70	5.26
—	—	<i>rouge.</i>	13.10	15.60	2.50	19.00
—	—	<i>cuvage.</i>	13.30	15.80	2.50	18.80
—	7 octobre...	<i>blanc...</i>	12.10	14.30	2.20	18.20
—	— ...	<i>rouge..</i>	13.00	15.00	2.00	15.40
—	— ...	<i>cuvage.</i>	13.00	15.40	2.40	18.50





Influence du vieillissement sur la teneur en acide

tions de phosphore organique augmentent régulièrement et d'autant plus qu'il s'agit de vins plus riches en composés phosphorés totaux. Le tableau de la page 62 indique les différences entre les rapports $\frac{0}{T}$ des tableaux précédents et les gains % observés au bout d'un an (janvier 1908, janvier 1909).

Il ressort nettement de ces chiffres que le vieillissement augmente d'une manière évidente le phosphore organique. Le gain est surtout sensible dans les essais de rouge et de cuvage ; on observe, effectivement, qu'à de très rares exceptions, dans le vin fait en blanc, le gain n'est pas aussi élevé.

Nous pouvons donc déduire, des résultats obtenus, que l'influence du vieillissement se manifeste, dans le vin, par une augmentation, relativement considérable, du phosphore organique, puisqu'elle se chiffre par une différence d'environ 20 % pour l'Aramon et 16 % pour l'Alicante-Bouschet :

5° *Influence de la pasteurisation.* — La pasteurisation donnant, dans certain cas, des résultats remarquables, nous avons voulu voir comment cette opération agissait vis-à-vis de la teneur des vins en phosphore organique. Un certain nombre de nos échantillons avaient été soumis au chauffage à 70-72° dans les bouteilles elles-mêmes, dans le but de les soustraire à l'action ultérieure des ferments de maladie. C'est sur eux qu'ont porté nos expériences. Les analyses ont été effectuées sur ces échantillons au début de 1909, pour ceux de 1907, et, pour ceux de 1908, au début et en juillet 1909, c'est-à-dire, pour les uns 15 mois et, pour les autres 3 et 9 mois après l'opération.

Si nous comparons les chiffres trouvés avant et après pasteurisation, nous voyons qu'il n'existe pas de différences sensibles entre les quantités de phosphore organique. Si, d'autre part, nous considérons le tableau du vieillissement, nous nous apercevons que les résultats obtenus sont, à peu de chose près, ceux que nous avons sous les yeux. Aussi, nous sommes-nous demandé si la pasteurisation n'amenait pas, plus rapidement, dans le vin les transformations qui caractérisent le vieillisse-

Année 1907. — Température 70-72°

Cépages et dates de la cueillette	Avant pasteurisation			Après pasteurisation		
	Alcool	Phosphore total en P ² O ⁵	Phosphore organique en P ² O ⁵	Alcool	Phosphore total en P ² O ⁵	Phosphore organique en P ² O ⁵
Aramon 7 oct. <i>blanc...</i>	10°7	0.0831	0.01080	10.70	0.0831	0.0108
— — <i>rouge..</i>	9.95	0.0895	0.01215	9.90	0.0863	0.0118
— — <i>cuvage.</i>	9.85	0.1150	0.01920	9.85	0.1150	0.0192
Alicante 7 oct. <i>blanc...</i>	11.5	0.1470	0.02110	11.40	0.1470	0.0211
— — <i>rouge..</i>	11.1	0.1920	0.02880	11.10	0.1980	0.0288
— — <i>cuvage.</i>	10.9	0.2750	0.04150	10.80	0.2750	0.0422
Carignan..... <i>Sulfité.</i>	9.2	0.1340	0.02300	9.20	0.1340	0.0224
Morastel. —	8.75	0.1150	0.01920	8.75	0.1120	0.0192
Jacquez —	9.2	0.1150	0.01950	9.10	0.1120	0.0188

ment. Pour nous en rendre compte, nous avons analysé les vins de 1908, après environ 3 mois de fabrication et après 9 mois. Nous pourrions donc, dans le tableau précédent, par la comparaison des résultats de ces deux analyses, tirer des indications précieuses sur l'influence de la pasteurisation.

Année 1908. — Analyses de janvier 1909

Cépages et dates de la cueillette	Avant pasteurisation			Après pasteurisation		
	Alcool	Phosphore total en P ² O ⁵	Phosphore organique en P ² O ⁵	Alcool	Phosphore total en P ² O ⁵	Phosphore organique en P ² O ⁵
Aramon 5 oct. <i>blanc...</i>	9°8	0.096	0.0102	9.8	0.0960	0.0115
— — <i>rouge..</i>	9.3	0.115	0.0141	9.2	0.1150	0.0157
— — <i>cuvage.</i>	9.15	0.141	0.0179	9.1	0.1375	0.0205
Alicante 5 oct. <i>blanc...</i>	10.5	0.141	0.0166	10.45	0.1375	0.0176
— — <i>rouge..</i>	10.1	0.179	0.0192	10.0	0.1790	0.0224
— — <i>cuvage.</i>	9.8	0.214	0.0230	9.7	0.2110	0.0262

Nous pensons que les résultats avant et après la pasteurisation sont parfaitement comparables, et nous pouvons admettre que les différences enregistrées sont bien dues à l'action de la chaleur. En effet, c'est le seul facteur étranger qui ait pu agir dans un des deux essais, tous les autres facteurs restant les mêmes.

Dans le tableau suivant, on pourra comparer le même vin vieilli naturellement (témoin) et le vin pasteurisé, après 9 mois de bouteille. Là, encore, les résultats seront parfaitement comparables, puisque tous les échantillons, chauffés ou non chauffés, ont été conservés absolument dans les mêmes conditions de température et de milieu.

Analyses de juillet 1909

Cépages et dates de la cueillette	Témoin			Pasteurisé		
	Alcool	Phosphore total en P^2O^5	Phosphore organique en P^2O^5	Alcool	Phosphore total en P^2O^5	Phosphore organique en P^2O^5
Aramon 5 oct. blanc...	9.75	0.096	0.0124	9.75	0.0925	0.0118
— — rouge...	9.30	0.115	0.01660	9.20	0.1150	0.0166
— — cuvage.	9.10	0.134	0.02170	9.10	0.1340	0.0211
Alicante 5 oct. blanc...	10.50	0.144	0.01850	10.40	0.1440	0.0179
— — rouge.	10.10	0.179	0.02300	10.00	0.1760	0.0230
— — cuvage.	9.70	0.211	0.02750	9.70	0.2110	0.0272

En nous en tenant à l'examen des résultats précédents, nous pouvons nous rendre compte que la pasteurisation paraîtrait, effectivement, augmenter la proportion de phosphore organique. Il est évident que, chez le vin pasteurisé, le gain est relativement important et environ de 13,6 %. Nous nous apercevons également, qu'entre le vin vieilli naturellement et celui dont l'analyse a été faite environ trois mois après la pasteurisation, il n'y a pas de bien grandes différences. Elles atteignent, en effet, une moyenne de 5,6 %. Comme tous ces dosages ont été effectués à trois reprises et que les résultats, inscrits dans les tableaux, en représentent la moyenne, nous pouvons admettre que la pasteurisation a, sur le vin, une influence analogue à celle du vieillissement, tout au moins en ce qui concerne l'enrichissement du milieu en phosphore organique.

Tous ces faits vont à l'encontre de l'opinion émise par WEIRICH et ORTLIEB (36). Ces auteurs prétendent, en effet, que la pasteurisation détruit la combinaison phosphorée organique qu'ils assimilaient à la lécithine. Voici, d'ailleurs, comment ils

s'expriment dans leur travail : « Maintenant que, par la découverte de la lécithine dans certains vins, un nouveau chapitre sur la valeur et les propriétés physiologiques des vins est ouvert et que, très probablement, elle s'appliquera à tous les vins, nous tenons à prévenir les intéressés contre le danger d'appliquer la *pasteurisation*, aussi innocente et aussi rationnelle qu'elle puisse sembler. En chauffant les vins, à une température qui tue les ferments, nous leur enlevons un corps qui a la propriété de fixer le phosphore et l'azote et d'agir ainsi comme une espèce de ferment. Nous leur enlevons leurs propriétés bienfaisantes et il reste un mélange qui flattera toujours encore le palais du consommateur, mais il lui manquera le principe physiologique, qui, suivant HOPPE SEYLER, joue un des rôles les plus importants dans la chimie de la vie. Il reste un mélange qui, à tout considérer, n'est plus du vin. »

Il est vrai que ces auteurs n'ont pas opéré dans des conditions identiques aux nôtres. En effet, notre pasteurisation a porté directement sur le vin et la température n'a pas, ou fort peu, dépassé 72°, tandis que, dans l'essai qui leur a permis de poser cette conclusion, ils opéraient sur un vin préalablement neutralisé avec du carbonate de chaux et chauffaient à une température de 80° C. Nos résultats confirment, par contre, l'hypothèse émise par M. ROSENSTIEHL, qui, discutant les résultats obtenus par les auteurs allemands, pensait que ces derniers avaient conclu bien vite et sans expériences suffisamment nombreuses et nettes.

(F) LIES

Il ne nous reste plus actuellement, pour clore le chapitre des recherches quantitatives, qu'à étudier la richesse en phosphore des lies. Les lies constituent le dépôt que laisse un vin après fermentation et clarification. Elles contiennent donc des levures, des sels organiques précipités et aussi des débris de pulpe. Celles qu'on recueille après décuvage, renferment environ 60 % de liquide dont on les sépare par pressurage. On admet généralement qu'un hectolitre de vin à 10° donne environ 800^{gr} de lies

pâteuses, qui, par dessiccation, perdent encore 60 à 70 % de leur poids.

De toutes les matières qui entrent dans la composition de la lie, les levures sont les seules susceptibles de nous donner des résultats intéressants au point de vue qui nous occupe. La levure, en effet, est un végétal qui, pour se développer, a besoin de phosphore qu'elle est obligée de prendre dans le milieu où elle vit. Aussi est-elle très riche en cet élément et tous les auteurs qui l'ont étudiée ont été frappés de ce fait que sa richesse en acide phosphorique est sensiblement égale aux 50 % environ des matières minérales.

Des travaux contradictoires, publiés par HOPPE SEYLER (21), LOEW (58) et NOEGELI (59) ont eu comme sujet l'étude du phosphore organique dans les levures. La question ne paraît pas avoir été touchée, depuis, par d'autres auteurs.

Nos essais ont été effectués sur des lies provenant de la vinification en grand et sur des lies recueillies dans nos expériences de vinification comparée (*blanc, rouge, cuvage*).

La méthode employée pendant l'analyse a été absolument la même que celle dont nous nous sommes servi dans l'étude des pépins. Les lies ont été grossièrement lavées, afin d'en éliminer une grande partie de l'acidité, puis, desséchées dans le vide sur l'acide sulfurique. Pour le dosage du phosphore total, on a opéré sur 10 grammes de matière, et pour le phosphore organique, sur 20 grammes. Dans ces conditions, voici les résultats que nous avons obtenus :

Echantillons de lie	Phosphore total o/o en P^2O^5		Phosphore organique o/o en P^2O^5	
	$P^2O^7 \text{ Mg}^2$	P^2O^5	$P^2O^7 \text{ Mg}^2$	P^2O^5
Aramon.....	1.405	0.8986	0.050	0.032
Alicante.....	1.155	0.7387	0.055	0.035
Lies mélangées.....	1.312	0.8390	0.047	0.030

A côté d'exemples analogues aux précédents, il arrive parfois que, malgré toutes les recherches, on ne trouve pas de phos-

phore organique dans certaines lies et, notamment, dans celles qu'on a laissé vieillir sans soin. Il est probable que, dans ce cas, le phosphore organique disparaît pendant les phénomènes d'autodigestion qu'on observe couramment.

Partant des chiffres inscrits dans le tableau précédent, voyons à quelle quantité de phosphore correspondent les lies d'un litre de vin. Si nous admettons le poids moyen de 800 grammes de lie, contenant encore 60 % d'humidité, nous voyons qu'un hectolitre donne 320 grammes de matière sèche, ce qui représente, par litre, 3^{es} 200 de dépôt.

La quantité de phosphore empruntée au milieu est donc relativement faible et équivaut à :

Échantillons de lie	Phosphore total en P ² O ⁵ correspondant à un litre de vin		Phosphore organique en P ² O ⁵ correspondant à un litre de vin	
	P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵
Aramon	0 045	0.0287	0.00160	0.00102
Alicante	0 038	0.0236	0 00176	0 00112
Lies mélangées.....	0.042	0.0268	0.00150	0.00100

Bien que ces quantités soient excessivement faibles, il faut admettre qu'elles sont complètement tirées du milieu. La fermentation ne se déclare, en effet, le plus souvent, que sous l'action de quantités ordinairement impondérables de levure, alors que l'on sait que, dans une fermentation normale, la formation de cellules vivantes correspond à environ 1 % du poids de sucre mis en œuvre.

QUATRIÈME PARTIE

Recherche des formes sous lesquelles le phosphore peut être combiné

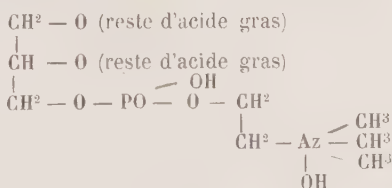
La plupart des auteurs qui ont étudié les vins au point de vue de leur richesse en éléments phosphorés ont conclu directement que, du moment où ils avaient extrait, en employant les méthodes décrites par SCHULZE et LIKIERNIK (25), une forme soluble du phosphore, ce composé organique ne pouvait être que la *lécithine*. En effet, tous, et WEIRICH et ORTLIEB (36) les premiers, ramenaient à ce corps les quantités de pyrophosphate dosées, en les multipliant par le facteur 7.2703 établi par HOPPE SEYLER.

Il nous a paru intéressant de nous rendre compte si, véritablement, on avait affaire à de la *lécithine*.

Comme on l'a vu par ce qui précède, nous avons employé comme dissolvants l'éther anhydre distillé sur le sodium et l'alcool absolu. Les autres dissolvants, qui auraient pu nous permettre de différencier les formes de phosphore soluble, ne nous ayant donné aucun résultat tangible, nous les avons abandonnés.

Par conséquent, en opérant dans des conditions sensiblement analogues à celles dans lesquelles les auteurs s'étaient placés, nous avons pensé que le seul moyen précis dont nous devions user consistait à identifier, par leurs produits de décomposition, le ou les corps obtenus par extraction.

Les travaux antérieurs nous incitaient à rechercher la *lécithine* qui donne, dans la majorité des cas, des réactions nettes permettant de la déceler rapidement. Ce corps est une matière grasse phosphorée, dans laquelle un H de l'acide phosphorique a été remplacé par une amine alcool, la *choline*. Sa formule développée explique sa constitution.



Elle donne à la décomposition :

De la choline ;

Un des deux acides glycérophosphoriques possibles ;

Des acides gras (*stéarique*).

Ayant précieusement recueilli tous les résidus des extractions, nous les avons évaporés par la méthode indiquée précédemment et nous avons dosé l'acide phosphorique dans le résidu. Voici les résultats obtenus respectivement pour les râfles, peaux et pépins :

	Pyrophosphate de magnésie %	Phosphore % exprimé en P_2O_5
Râfles	0.4425	0.283
Peaux.....	0.2265	0.145
Pépins	0.491	0.314

Ces chiffres se rapportent aux extraits totaux, alcooliques et éthérés réunis. Ils peuvent être augmentés d'une façon notable et, notamment pour les pépins, en reprenant les résidus par de l'alcool à plusieurs reprises et, autant que possible, à une température de 35 à 40° C. Les matières grasses étant en grande partie insolubles dans ce dissolvant, on ne prend à l'extrait total que la matière phosphorée et les tannins qui pourraient s'y trouver. Dans ces conditions, on obtient des chiffres plus importants :

	Pyrophosphate de magnésie %	Phosphore % exprimé en P_2O_5
Pépins n° 1.....	2.058	1.316
» 2.....	2.241	1.433
» 3.....	1.996	1.276

Comme les extraits appartenant à chaque partie de la grappe, au moût et au vin ont été conservés séparément, nous pourrions étudier, dans chaque série, les produits de décomposition et essayer de voir à quel corps ils appartiennent. Mais, avant de faire ces recherches, nous croyons bon d'indiquer, très rapidement, les méthodes dont nous nous sommes servi au cours de cette identification.

RECHERCHE DE LA CHOLINE. — Cette matière est certainement celle dont la présence dans un milieu permet de caractériser la lécithine, à condition, toutefois, qu'on y trouve en même temps des acides gras. Dans le cas contraire, la présence de choline ne serait pas suffisante pour démontrer l'existence de la lécithine dont elle n'est qu'un des constituants. Cependant, la facilité avec laquelle on la trouve et la sensibilité de ses réactions ont fait que c'est sur cette matière que l'activité des chercheurs s'est plus spécialement portée. Outre les moyens purement chimiques, il existe aujourd'hui des moyens microchimiques, très sensibles, dont nous nous sommes très souvent servi, qui permettent de la déceler rapidement.

Quand la choline se trouve en combinaisons facilement décomposables, la détermination peut se faire directement sur le produit lui-même. Tel n'est pas notre cas; en effet, ici, la combinaison est relativement stable, et on est obligé de soumettre la matière à analyser à une série de réactions permettant à la choline de se libérer. On se sert alors de moyens chimiques, soit la saponification par les alcalins et les alcalino-terreux, soit l'action des acides minéraux forts. Nous avons employé les deux méthodes et celle aux acides nous a paru être relativement précise, tout en étant excessivement rapide.

a) *Par saponification.* — Dans ce cas, l'extrait étendu est traité à chaud, au bain-marie, pendant 2 heures, avec de l'eau de baryte $[\text{Ba}(\text{OH})^2]$. Au bout de ce temps, il y a saponification des acides gras et formation de glycérophosphate de baryum, en même temps que libération de la choline. Par filtration, on sépare les sels de baryum des acides gras. Dans le liquide filtré, se trouvent la choline et le glycérophosphate. La solution, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, est reprise plusieurs fois par de l'alcool absolu chaud: le glycérophosphate de baryum s'insolubilise et, par filtration, on recueille la choline.

b) *Par l'action des acides.* — L'extrait étendu est traité au bain-marie par de l'acide chlorhydrique; la matière est décomposée, les acides gras sont libérés et, après refroidissement, il reste,

dans la solution, la choline et l'acide glycérophosphorique. Ce dernier corps, ne gênant pas dans les réactions d'identification, on peut opérer dans les mêmes conditions que si la choline était seule.

La présence de la *choline* se manifeste par les réactions suivantes :

1° Par le *réactif de NESSLER* (ioduropotassique et mercurique) qui donne un précipité jaune, mais ce réactif, étant spécifique des sels ammoniacaux, est trop sensible et doit être rejeté, car il peut amener des confusions sérieuses dans les moûts et les vins qui renferment toujours de petites quantités d'azote ammoniacal.

2° Par le *chlorure de cadmium* en solution alcoolique. Ce réactif donne, avec la choline, un précipité blanc floconneux, soluble dans l'alcool légèrement chlorhydrique.

3° Par le *chlorure de platine* en solution alcoolique. Ce réactif donne un précipité jaune clair soluble dans l'éther.

4° Enfin, microchimiquement par le *réactif de Florence* (iodo-ioduré riche en iode). Ce réactif donne, avec la choline, un précipité brun marron, constitué par des cristaux caractéristiques visibles au microscope. Voici comment M. DENIGÈS (60) recommande de faire l'opération. « Quelques gouttes de solution contenant la choline sont placées sur une lame porte-objet; on dessèche » à 100° et on ajoute une goutte de la solution iodo-iodurée (1). On » couvre avec une lamelle et on examine au microscope, à un » grossissement d'au moins 100 diamètres; au bout de quelques » instants, on aperçoit des cristaux bien déliés avec leur teinte et » leur aspect caractéristiques ».

Les cristaux que l'on observe dans ces conditions sont groupés en croix ou en étoile. Cette réaction est très sensible et donne des résultats, même, avec des quantités infinitésimales de choline.

IDENTIFICATION DE L'ACIDE GLYCÉROPHOSPHORIQUE. — Le précipité, recueilli dans le traitement à l'alcool du résidu de l'évaporation du liquide obtenu après saponification, doit être identifié.

(1) Le réactif iodo-ioduré a la composition suivante : iode = 6 gr., iodure de potassium = 8 gr., eau = 150 gr.

Si le corps recueilli est du glycérophosphate de baryum, il doit se solubiliser dans l'eau; par l'analyse sèche, il doit donner une fonte contenant du phosphore; enfin, il doit contenir de la glycérine qu'on peut identifier en traitant le corps à haute température en présence de bisulfate de potassium. Il y a production d'acroléine.

IDENTIFICATION DES ACIDES GRAS. — Le savon barytique obtenu dans la première opération, et qu'on a recueilli sur un filtre, est décomposé à chaud par de l'acide chlorydrique dilué. Les acides gras libérés viennent surnager et, par refroidissement de la solution, ils se prennent en masse. En les dissolvant ensuite dans l'éther, il est loisible de voir, par leurs réactions propres, à quel groupe chimique ils appartiennent.

Certains auteurs, et parmi eux MARCO SOAVE (46), pensent qu'il peut exister, indépendamment de la lécithine, un composé inosito-phosphorique, provenant de la combinaison de l'inosite, (hydrocarbone cyclique de même formule brute ($C^6H^{12}O^6$) que le glucose), et de l'acide phosphorique. Nous avons cherché et déterminé l'inosite en employant la *réaction de SCHERER* (61) qui consiste à transformer, par l'acide azotique, l'inosite en oxyquinones colorées. Voici comment nous effectuions cette recherche : Une très petite quantité de la solution alcoolique de l'extrait était évaporée sur une lamelle de verre; sur le résidu bien sec, on ajoutait quelques gouttes d'acide azotique et on évaporait sur le bain-marie; on ajoutait, alors, une goutte d'ammoniaque et une goutte de chlorure de calcium; dans ces conditions, il se produisait une belle coloration rouge due, d'après SCHERER, à la formation de rhodizonate de calcium.

Enfin, pour terminer la série des corps qu'il nous paraissait nécessaire de rechercher, nous avons appliqué, à une certaine quantité de matière première, les réactions de l'acide anhydro-oxy méthylène-diphosphorique (traitement de la matière par HCl dilué et addition, aux extraits acides, d'acétates de sodium et de cuivre jusqu'à cessation de précipité. Ce précipité lavé, essoré est soumis à l'action de H^2S , afin de séparer le sulfure de cuivre :

le liquide filtré est concentré, desséché et pulvérisé après traitement à l'alcool, et le corps obtenu doit contenir environ 22 % de phosphore).

Examen qualitatif des extraits

Les extraits alcooliques de toutes les parties constitutives de la grappe, du vin et des levures ont été soumis à toutes ces opérations, sauf celle de la recherche de l'inosite que nous avons effectuée seulement sur l'extrait alcoolique du vin.

A) *Râfles*. — L'extrait alcoolique a été saponifié, mais nous n'avons pas observé une bien importante précipitation. A peine avons-nous eu un trouble qui ne présentait aucun des caractères du savon barytique, mais qui donnait, avec le molybdate d'ammoniaque, le précipité caractéristique de l'acide phosphorique. Nous nous sommes demandé si, conformément au travail de HESTAND (34), le phosphore ne pourrait pas être, dans cette partie de la grappe, en combinaison avec des hydrates de carbone.

Après nous être rendu compte, par un traitement préalable, que la solution déléguée ne précipitait pas la liqueur de FEHLING et ne contenait, par conséquent, aucun sucre réducteur, nous avons traité la liqueur à chaud, pendant environ une demi-heure, en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur, de manière à obtenir une hydrolyse. Après cette opération, en traitant de nouveau par la liqueur de FEHLING, nous avons obtenu une réduction évidente. Malheureusement, la petite quantité d'extrait, dont nous disposions, étant très faible, il ne nous a pas été possible de déterminer la nature de l'hydrate de carbone par son *ozazone*. Nous pouvons donc admettre qu'il n'existe, dans les râfles, ni choline, ni acide gras, mais qu'on trouve, dans le résidu des extractions alcooliques et éthérés, des corps hydrolysables réduisant le FEHLING, et du phosphore.

B) *Peaux*. — Dans cette partie de la grappe, la matière colorante nous a empêché de déterminer d'une manière précise la composition de l'extrait ; cependant, ici encore, on peut dire qu'il-

n'y a ni choline, ni acide gras. Quant à la recherche de l'hydrate de carbone, elle nous a été rendue excessivement difficile par suite de l'impossibilité dans laquelle nous nous sommes trouvé d'obtenir une défécation et une décoloration parfaites.

C) *Pépins*. — Nous n'avons opéré, pour cette partie, que sur l'extrait alcoolique provenant :

1°) De l'épuisement par l'alcool de l'extrait éthéré primitif, afin de ne pas prendre les matières grasses qui y sont toujours contenues ;

2°) Du traitement, par l'éther anhydre, de l'extrait alcoolique primitif, afin de se débarrasser des matières tanniques ;

3°) Enfin, du traitement, par l'alcool absolu, de ce dernier extrait.

En n'opérant que sur ce seul extrait alcoolique, nous nous mettons, en grande partie, à l'abri des erreurs qu'aurait pu nous faire commettre la présence, dans le milieu, de matières étrangères gênantes et, notamment, de matières grasses.

L'extrait, ainsi préparé, a été mis en solution dans l'eau et soumis à l'action de l'eau de baryte, au bain-marie, pendant deux heures. Les acides gras ont été décelés, d'abord, par la formation d'un savon relativement abondant, puis par la décomposition de ce savon : on a obtenu des acides gras impurs qui ont donné des points de fusion assez élevés et paraissent être constitués par un mélange d'acide stéarique et palmitique.

La présence de choline est non moins évidente que celle des acides gras. En effet, la liqueur filtrée, évaporée et reprise par l'alcool, nous a donné les réactions suivantes :

1° Avec la solution de *chlorure de cadmium* alcoolique, un *précipité blanc floconneux* ;

2° Avec la solution de *chlorure de platine* alcoolique, un *précipité jaune clair* ;

3° Enfin, avec le *réactif iodo-ioduré*, sous le microscope, de beaux *cristaux caractéristiques*.

Le résidu insoluble, resté sur le filtre, au moment de la séparation de la choline, fondu avec du carbonate de soude et

de l'azotate de potasse en mélange; nous a donné les réactions de l'acide phosphorique.

On peut donc admettre que l'on se trouve, dans les pépins, en présence d'une matière ayant les caractères de la *lécithine* de l'œuf, trouvée par GOBLEY (5) et décrite par DIAKONOW (6).

La recherche des hydrates de carbone n'a pas toujours donné des résultats constants. Un certain nombre d'essais ont été positifs et d'autres négatifs. De sorte qu'il nous est impossible de conclure d'une manière précise à leur présence ou à leur absence.

Moûts. — Ici, le problème est plus complexe, car, indépendamment de la difficulté des traitements d'extraction, on opère sur des quantités d'extrait ordinairement faibles, néanmoins les résultats que nous avons obtenus étaient très nets et ne pouvaient être dus à une erreur d'interprétation.

La saponification de l'extrait ne nous a pas donné de sels barytiques d'acides gras, seulement un léger précité que nous avons déterminé comme étant du phosphate de baryum. Cependant, malgré ce premier résultat, qui paraissait être négatif, nous avons obtenu, avec le chlorure de cadmium en solution alcoolique, un précité blanc floconneux net et caractéristique de la choline; d'ailleurs, pour nous assurer de l'authenticité de ce précipité, nous l'avons recueilli et traité à chaud par de la potasse caustique en pastille: nous avons constaté un fort dégagement de vapeurs ammoniacales. D'autre part, le réactif iodo-ioduré a donné un résultat positif.

L'essai des hydrates de carbone a été négatif.

Nous nous croyons donc autorisé à dire que, dans le moût, il existe de la choline, mais non en combinaison avec des acides gras, ce qui exclut évidemment l'idée qu'il pourrait exister de la *lécithine*, tout au moins avec la constitution que nous lui connaissons. D'autre part, le fait de trouver de la choline dans le moût n'a rien qui puisse étonner; il y existe également de petites quantités d'asparagine et d'acide aspartique. On peut donc admettre que la choline, qu'on y rencontre, constitue une des formes de l'azote renfermé dans les raisins.

Vins. — Dans les vins, nous n'avons trouvé aucun des corps précédents, c'est-à-dire que les essais d'identification de la choline et des acides gras ont été négatifs; même l'essai microchimique ne nous a rien donné. Cependant, il y existe, nos analyses l'ont démontré, une forme organique du phosphore, soluble dans l'alcool absolu.

Quelle combinaison phosphorée peut-il exister dans le vin? C'est ce que nous nous sommes demandé. Cependant, avant d'effectuer des recherches à ce sujet, nous avons été surpris de ce fait, qu'ayant trouvé de la choline dans le moût et de la lécithine dans les pépins, nous ne trouvions plus ces corps dans les vins ayant macéré.

La lécithine ou la choline peuvent-elles exister dans les vins? Nous avons essayé de résoudre le problème, en effectuant, sur trois moûts artificiels différents, l'expérience suivante: prenant un poids déterminé de lécithine renfermant environ 0^{sr},015 d'acide phosphorique, nous l'avons mis dans un litre de chaque moût et nous avons ensemencé le tout d'une façon normale. Au bout d'environ quinze jours, nous avons effectué les recherches que comporte l'expérience. La quantité de phosphore total dosé s'est montrée sensiblement égale à celle qui existait primitivement dans le moût, mais nous n'avons plus trouvé trace de choline. Nous pouvons donc penser que, dans notre recherche sur le vin, nous ne nous étions pas trompé. Le contraire nous eût d'ailleurs étonné, étant donné la sensibilité de la réaction.

Maintenant que nous avons élucidé ce point, voyons sous quelle forme le phosphore organique peut se présenter dans le vin.

L'extrait alcoolique du vin contient de la glycérine; afin de voir si nous avons affaire à un glycérophosphate, commençons par traiter le résidu alcoolique par l'éther anhydre qui dissoudra l'acide glycérophosphorique, tout en laissant intacte la glycérine. Nous avons effectué cette opération et ce n'est qu'au bout de cinq lavages, exigeant chacun 50 centicubes d'éther anhydre, que nous avons obtenu des résultats positifs. Le résidu de l'évaporation de l'extrait éthéré a été dissout dans l'eau et traité par de la baryte hydratée $[Ba(OH)^2]$, pendant deux heures au bain-marie. Au bout

de ce temps, on filtrait, on concentrait le liquide filtré et on ajoutait de l'alcool absolu. Il se produisait un précipité, soluble dans l'eau, contenant du phosphore et donnant, par le traitement au bisulfate de potasse, des vapeurs d'acroléine. Cependant, il faut avouer que, malgré toutes les précautions prises, il serait imprudent de se fier entièrement à cette dernière réaction, des traces de glycérine ayant pu échapper aux lavages. Ce que l'on peut certainement dire avec quelque certitude, c'est qu'il se trouve dans le résidu étheré, du phosphore en combinaison vraisemblablement organique.

A côté de l'acide glycérophosphorique qui peut être considéré comme existant véritablement dans le vin, puisque ses constituants sont très stables, ne peut-il pas également exister une combinaison éthylphosphorique, dont la recherche est rendue plus difficile par l'instabilité d'un des constituants: l'alcool?

Pour arriver à résoudre cette question, nous nous sommes adressé à un milieu artificiel ayant sensiblement la même constitution, au point de vue de la teneur en alcool, glycérine et acide, que le vin et nous avons recherché d'une façon qualitative la nature des corps qui pouvaient se former.

Voici la composition de ces milieux :

I. — Alcool.....	= 10 ⁰ / ₀ (en volume)
Acidité totale en SO^4H^2 (1).....	= 5 ^{rr} 6 ⁰ / ₀₀
Phosphate de potasse ($\text{PO}^4\text{K}^2\text{H}$)..	= 0.7 ⁰ / ₀₀
II. — Glycérine	= 6 ^{rr} 0 ⁰ / ₀₀
Acidité totale en SO^4H^2 (1).....	= 5.6 ⁰ / ₀₀
Phosphate de potasse ($\text{PO}^4\text{K}^2\text{H}$)....	= 0.7 ⁰ / ₀₀
III. — Alcool...	= 10 ⁰ / ₀ (en volume)
Glycérine	= 6 ^{rr} 0 ⁰ / ₀₀
Acidité totale en SO^4H^2 (1)	= 5.6 ⁰ / ₀₀
Phosphate de potasse ($\text{PO}^4\text{K}^2\text{H}$) ...	= 0.7 ⁰ / ₀₀

(1) De manière à avoir, dans nos essais, une acidité de composition analogue à celle qui se trouve dans les vins naturels, voici qu'elle est sa constitution :

Acide tartrique.....	= 6 ^{rr} 25 ⁰ / ₀₀
Acide malique	= 8.9 —
Potasse	= 4.5 —

Nous avons ainsi dans le milieu, indépendamment d'une petite quantité d'acides organiques libres, les sels correspondants.

Afin de nous rendre compte si la nature du phosphate employé avait une importance, nous avons refait une autre série d'essais en n'employant que de l'alcool, de la glycérine et du phosphate acide de potassium (PO^4KH^2).

I bis. — Alcool..... = $10^{80}/_{100}$
 PO^4KH^2 = $0.525^0/_{100}$ (correspondant aux 0.7 de $\text{PO}^4\text{K}^2\text{H}$ ajoutés dans les essais précédents).

II bis. — Glycérine... = $6^{80}/_{100}$
 PO^4KH^2 ... = $0.525^0/_{100}$ (*id.*)

III bis. — Alcool..... = $10^0/_{100}$
 Glycérine... = $6^{80}/_{100}$
 PO^4KH^2 = $0.525^0/_{100}$ (*id.*)

Les dosages ont été effectués dans tous ces essais, d'abord immédiatement, puis environ un mois après leur préparation. Nous nous sommes servi pour ces analyses :

1° De la méthode générale employée dans notre travail, c'est-à-dire : attaque de l'extrait par l'acide nitrique concentré pour avoir le phosphore total, et traitement, aux oxydants (CO^2Na^2 et NO^2K), du résidu de l'épuisement, par l'alcool absolu, de l'extrait obtenu par l'évaporation de 500^{cc} de liquide ;

2° De la méthode par différence, qui consiste à doser le phosphore total comme précédemment et le phosphore minéral par précipitation directe avec la liqueur magnésienne : par différence, on obtient le phosphore organique.

Comme pour tous les essais précédents, ces analyses ont été effectuées, quelques-unes en triple et toutes les autres en double ; les chiffres que nous donnons, dans le tableau suivant, sont la moyenne des résultats obtenus.

Pour que les essais glycérinés ne puissent devenir des milieux de culture propres au développement de champignons ou de moisissures, nous leur avons ajouté une goutte ou deux de solution alcoolique d'essence de moutarde.

Tous les essais analysés, un mois après leur préparation, ont été soumis à la température de 70° et à maintes reprises, pendant plusieurs heures. Nous voulions, par ce moyen, nous rendre compte si, sur ces milieux artificiels, on arrivait à des résultats

analogues à ceux fournis par l'examen des vins vieux et des vins pasteurisés. C'est ce qui, effectivement, a été observé.

N ^{os} des essais	[Phosphore total o/oo exprimé en P ² O ⁵		Phosphore minéral o/o exprimé en P ² O ⁵		Phosphore organique o/oo exprimé en P ² O ⁵	
	P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	P ² O ⁷ Mg ²	P ² O ⁵	Par différence	Dans l'extrait
<i>Analyse immédiate des milieux</i>						
I	0.380	0.243	0.380	0.243	0.000	0.00000
II	0.440	0.281	0.400	0.256	0.025	0.01920
III	0.410	0.262	0.380	0.243	0.019	0.02560
I bis	0.420	0.278	0.420	0.268	0.000	0.00960
II —	0.440	0.281	0.400	0.256	0.025	0.02560
III —	0.440	0.281	0.400	0.256	0.025	0.03200
<i>Analyse après un mois</i>						
I	0.380	0.243	0.340	0.217	0.026	0.03200
II	0.440	0.281	0.380	0.243	0.038	0.03800
III	0.410	0.262	0.340	0.211	0.051	0.04470
I bis	0.420	0.268	0.400	0.256	0.012	0.01920
II —	0.440	0.281	0.380	0.243	0.038	0.03510
III —	0.440	0.281	0.360	0.230	0.051	0.05756

De ces tableaux, il ressort nettement que :

1^o Au bout d'un certain temps de contact entre l'alcool et le phosphate bipotassique en milieu acide, d'une part, et, d'autre part, entre l'alcool et le phosphate monopotassique, il y a une combinaison qui paraît évidente ;

2^o Comme nous le pensions, une combinaison analogue se forme entre la glycérine et les phosphates mono et bipotassique, mais, pour ce dernier, seulement en milieu acide.

3^o Enfin, dans un milieu assimilable au vin, c'est-à-dire contenant alcool et glycérine, il y a une combinaison qui, dans certains essais, paraît être la somme des combinaisons propres de l'alcool et de la glycérine.

Une observation frappante résulte encore de ce fait que les chiffres fournis, quant au phosphore organique, par la différence entre le phosphore total et le phosphore en combinaison minérale, sont inférieurs, dans la majorité des cas, à ceux obtenus en opérant

sur l'extrait alcoolique provenant de l'épuisement. Nous verrons plus loin quelle en serait la raison plausible.

Quelle peut être l'origine de ces combinaisons phosphorées dans les vins ? Cette origine peut être double ; en effet, ces combinaisons peuvent provenir : d'un travail biologique de la levure qui transformerait les phosphates, de telle manière que leur combinaison avec l'alcool et la glycérine serait rendue plus facile, d'autant que, par un processus biologique, la levure donne également de l'alcool, de la glycérine et de l'acide succinique ; ou encore simplement, d'un processus chimique produisant des combinaisons entre l'alcool, la glycérine et les phosphates qui se rencontrent toujours dans les vins.

Mais on pourrait nous objecter que cette combinaison chimique semble difficilement réalisable, les phosphates étant, déjà, en partie saturés et, par conséquent, sans affinité pour les corps organiques en question. Il ne faut pas oublier, cependant, que le vin est un liquide de composition variable, complexe, mais toujours plus ou moins acide. Nous pouvons donc supposer, et les lois des équilibres chimiques nous le permettent, qu'une partie des sels se trouve à l'état de sels acides. Dans ces conditions, la combinaison peut très bien se faire, car, si nous avons, dans notre milieu, des sels acides, un ou plusieurs des oxhydriles de l'acide phosphorique peuvent devenir libres et la combinaison avoir lieu. D'ailleurs, l'exemple tiré des essais I et III du tableau précédent nous démontre qu'effectivement cette combinaison peut se réaliser.

D'autre part, indépendamment de la possibilité de cette combinaison au sein du liquide, elle peut également se produire au moment où on exécute les traitements d'extraction : tous les auteurs qui se sont occupés de la question, même jusqu'à ces dernières années (62), prétendent que les phosphates sont insolubles dans l'éther et l'alcool absolu. Ce fait se vérifie pour les sels neutres, mais n'est plus vrai quand il s'agit de sels acides qui, eux, sont solubles dans les mêmes dissolvants.

Pour nous en rendre compte, voici comment nous avons opéré : nous avons effectué nos essais en employant du phosphate acide

de potassium ($\text{PO} \cdot \text{KH}^2$) dont nous avons contrôlé la pureté à l'aide de plusieurs analyses exécutées sur 200^{mes}. de matière première :

P^2O^5 calculé pour 100 de $\text{PO} \cdot \text{KH}^2 = 52.205$

P^2O^5 trouvé — — — = 52.287

Ce sel, maintenu pendant 24 heures à 100°, a été mis en digestion dans l'éther anhydre et l'alcool absolu, et agité, à la main, environ une heure par jour, pendant 3 jours. Pour être certain que le sel était suffisamment sec et que de l'eau n'avait pas abaissé le titre de l'alcool, une première prise d'essai a été faite ; la solution évaporée et le résidu pesé. Sur le sel, déjà soumis à l'action des dissolvants, on a ajouté de nouveau de l'alcool et de l'éther. Cette opération a été répétée trois fois.

Voici les chiffres obtenus, à la température de 15° C. et dans les conditions que nous avons indiquées.

Quantité de matière dissoute pour 100 de dissolvant :

	Ether	Alcool
Premier épuisement.....	0 ^{gr} ,015	0 ^{gr} ,0225
Deuxième épuisement.....	0, 0146	0, 0222
Troisième épuisement.....	0, 0146	0, 0222

Dans le troisième essai, nous avons fait une vérification en nous basant seulement sur le dosage de l'acide phosphorique (P^2O^5), et nous avons trouvé que les quantités dosées se rapportaient sensiblement à des poids de $\text{PO} \cdot \text{KH}^2$ équivalents.

Ayant eu à notre disposition un agitateur mécanique à turbine, nous avons refait la même expérience. Elle nous a conduit à des chiffres plus élevés, très probablement par suite d'une agitation plus énergique que la précédente.

Voici les résultats (à 15° C.) auxquels nous sommes arrivé :

Quantités de matière dissoute après 6 heures d'agitation pour 100 de dissolvant :

	Ether	Alcool
Premier épuisement.....	0 ^{gr} ,038	0 ^{gr} ,085
Deuxième épuisement.....	0, 036	0, 083
Troisième épuisement.....	0, 036	0, 083

Nous avons dosé, dans les derniers épuisements, la quantité d'acide phosphorique et nous avons obtenu :

Pour 0^{gr},036 de substance dissoute dans l'éther,

$$P^2O^5 \text{ trouvé} = 0^{\text{gr}},01663$$

Pour 0^{gr},083 de substance dissoute dans l'alcool,

$$P^2O^5 \text{ trouvé} = 0^{\text{gr}},03837$$

Pour nous rendre compte si le corps dissout était bien du phosphate acide de potassium, nous avons recherché la base à l'aide du chlorure de platine (PtCl₄). Les essais ont été négatifs, ce qui nous a démontré l'absence de potassium dans la substance dissoute.

Ayant remarqué que, pendant la dessiccation à 100° d'abord, et au commencement de l'incinération du résidu alcoolique, nous avons un fort charbonnement, nous avons pensé que nous nous trouvions en présence d'un éther alcoyl-phosphorique soit mono, soit di. Les poids de P²O⁵ trouvés cadrent mieux avec l'hypothèse de l'éther diéthyl-phosphorique [PO²(C²H⁵)²H]. En effet :

P ² O ⁵ trouvé pour 0 ^{gr} ,036 de substance dissoute	
l'éther.....	= 0 ^{gr} ,01663
P ² O ⁵ trouvé pour 100 de substance dissoute	
dans l'éther	= 46, 190
P ² O ⁵ calculé pour 100 d'acide diéthylphospho-	
rique	= 46, 104

Si nous faisons la même opération pour la substance dissoute dans l'alcool, nous arrivons aux résultats suivants :

P ² O ⁵ trouvé pour 0 ^{gr} ,083 de substance dissoute	
dans l'alcool.....	= 0 ^{gr} ,03837
P ² O ⁵ trouvé pour 100 de substance dissoute	
dans l'alcool	= 46, 230
P ² O ⁵ calculé pour 0 ^{gr} ,083 d'acide diéthylphospho-	
rique	= 0 ^{gr} ,03826
P ² O ⁵ calculé pour 100 d'acide diéthylphospho-	
rique	= 46, 104

Le dosage de l'acide phosphorique nous donne déjà une présomption en faveur de l'existence d'un acide diéthylphosphorique. Nous avons pensé avoir une certitude, en préparant les sels de cet acide. A cet effet, nous avons traité la solution aqueuse du corps dissout par les carbonates de baryum et de plomb. La préparation de ces deux sels nous a été suggérée par les travaux déjà parus sur les acides alcoylphosphoriques (63).

Voici les résultats des analyses portant sur chacun des éléments facilement dosables.

Pour le sel de baryum :

P^2O^5 % trouvé.....	32 ^{gr} , 025
P^2O^5 % calculé pour $[PO^4(C^2H^5)^2]_2Ba$	32, 240
Ba % trouvé	31, 095
Ba % calculé pour $[PO^4(C^2H^5)^2]_2Ba$	31, 015

Pour le sel de plomb :

P^2O^5 % trouvé.....	27, 805
P^2O^5 % calculé pour $[PO^4(C^2H^5)^2]_2Pb$	27, 693
Pb % trouvé.....	40, 490
Pb % calculé pour $[PO^4(C^2H^5)^2]_2Pb$	40, 280

Des recherches semblables effectuées sur les extraits provenant des liquides artificiels (page 79) nous ont donné des résultats analogues. ce qui nous permet de supposer que, dans l'extrait des vins naturels, le même acide existe.

La concordance des chiffres théoriques avec les chiffres d'analyse semble bien montrer qu'effectivement, dans le traitement du phosphate acide de potassium par l'alcool ou l'éther, il y a formation d'éthers simples ou complexes provenant de la dissociation de ce sel en PO^4H^2 et PO^4K^2H .

Nous nous réservons d'approfondir cette question et d'étendre cette étude, d'une part, à tous les dissolvants ordinairement employés dans les extractions, d'autre part, à tous les sels acides minéraux que l'on est susceptible de rencontrer dans les vins et les jus de fruit.

En nous basant sur les faits qui précèdent, nous voyons, qu'au cours de nos recherches, nous avons toujours opéré dans des conditions où l'acidité acquérait toute sa valeur. En effet, si on a affaire à un vin contenant par litre 5 grammes d'acides exprimés en H^2SO^4 et qu'on le concentre à siccité, l'acidité par unité de volume croîtra d'autant, et ces 5 grammes pourront jouer un très grand rôle dans les phénomènes d'équilibre se produisant entre les différents sels, et amener des transformations dans la constitution de quelques-uns et notamment des phosphates.

Cette manière de voir donnerait même une explication assez logique de l'échec qu'ont eu à enregistrer WEIRICH et ORTLIEB dans leur essai II, où le vin était neutralisé avec du carbonate de chaux et évaporé à la température 80° . Dans ce cas, en effet, tous les sels acides passent à l'état neutre et deviennent, par suite, insolubles dans les extractifs ordinairement employés. Il devenait alors naturel que l'on ne pût trouver, dans l'extract alcoolique, la moindre trace de phosphore.

La présence des acides glycérophosphoriques et diéthylphosphoriques dans le vin nous paraissant évidente, nous nous sommes demandé si les combinaisons de l'alcool et de l'acide phosphorique d'une part, de la glycérine et de l'acide phosphorique d'autre part, ne suivraient pas des lois identiques à celles de M. BERTHELOT (64) relatives à la formation des éthers dans le vin.

Nous avons vu, dans l'examen des tableaux concernant le vieillissement, que la quantité de phosphore organique trouvé augmentait avec le vieillissement, s'élevait également, mais plus rapidement, avec la pasteurisation, que dans les échantillons témoins, conservés dans les mêmes conditions de milieu. Posons les lois de l'éthérification et nous verrons comment nous pouvons y rattacher les phénomènes observés dans le cas qui nous intéresse.

1° *La formation des éthers s'effectue d'une manière nécessaire, par suite des actions réciproques qui se produisent directement entre les acides et les alcools. Ces actions sont aussi fatales et aussi régulières que les actions réciproques entre les acides et les bases ; mais elles dépendent de données plus compliquées. Elles*

se distinguent surtout parce qu'elles sont subordonnées à l'influence du temps.

Dans le vin, il y a bien en présence un acide et deux alcools, l'un monoatomique (éthylique), l'autre triatomique (glycérine) ; quant à l'acide, c'est l'acide phosphorique c'est-à-dire un acide minéral. Cependant leurs actions sont réciproques et soumises à l'influence du temps. Effectivement, la quantité de combinaison phosphorée organique, que l'on trouve dans le vin au bout d'un an, est supérieure à celle dosée peu de temps après sa fabrication.

2° La formation des éthers a lieu quelle que soit la quantité d'eau mise en présence.

Ici, nous voyons que le phénomène se produit dans les vins pauvres en alcool et partant plus aqueux, aussi bien que dans ceux de degré plus élevé. Par conséquent, nos acides diéthyl et glycérophosphoriques obéissent encore à cette deuxième loi.

3° Elle tend peu à peu vers un certain équilibre, qui peut n'être atteint qu'au bout de plusieurs années.

Les échantillons que nous avons examinés n'ont pu que nous donner une idée assez peu exacte du phénomène, car, il ne s'est pas écoulé, entre deux analyses, de laps de temps suffisamment long pour nous permettre de considérer une action comme complètement terminée ; cependant, les essais de pasteurisation sembleraient donner des résultats conformes à cette loi. Nous nous proposons, d'ailleurs, de voir sur les quelques échantillons qui nous restent, si cette loi se vérifie pour ces sortes de combinaisons.

4° Il dépend des proportions relatives d'acide, d'alcool et d'eau mises en présence.

Bien que n'ayant pas fait d'expériences directes, faute de temps, il semble évident qu'il doit en être ainsi pour les deux corps qui nous intéressent. Effectivement, nous voyons que leur formation est d'autant plus abondante que la quantité d'acide phosphorique, contenue dans le vin, est plus grande. Nous avons également constaté que l'addition de phosphate augmentait, d'une manière notable, la proportion de phosphore organique. Par conséquent,

il semblerait, d'après cela, que nos éthers suivent sensiblement cette autre loi de BERTHELOT :

La quantité d'éther qui doit se former est sensiblement proportionnelle au poids total de l'acide contenu dans la liqueur.

Les proportions respectives des éléments alcooliques et acides étant très éloignées les unes des autres, puisque, pour la glycérine notamment, la quantité contenue dans un litre de nos vins, ayant fermenté normalement, peut varier entre 4 et 6 grammes, selon la richesse en sucre, et que la quantité d'acide phosphorique total varie entre 67 et 275 milligrammes, nous avons pensé que la glycérine se trouve toujours, dans le vin, en quantité plus que suffisante pour éthérifier la portion d'acide phosphorique disponible.

D'ailleurs, pour nous en rendre compte exactement, nous avons fait l'expérience suivante : dans des essais identiques aux précédents, nous avons introduit, avant toute fermentation, une quantité de glycérine égale à deux grammes par litre. Analysés en juillet dernier, ces essais nous ont donné les résultats suivants, inscrits dans le tableau, à côté des chiffres fournis par les essais identiques sans glycérine :

Vins 1908 additionnés de glycérine

Cépages et dates de la cueillette	Témoin		Scheelisé	
	Phosphore total o/oo en P^2O^5	Phosphore organique o/oo en P^2O^5	Phosphore total o/oo en P^2O^5	Phosphore organique o/oo en P^2O
Aramon 7 oct. blanc...	0.0831	0 0108	0.0831	0 01150
— — rouge .	0.0896	0.0121	0 0863	0.01280
— — cuvage.	0.1150	0.0192	0.1180	0 01980
Alicante 7 oct. blanc...	0.1470	0.0211	0.1440	0 01600
— — rouge...	0.1920	0.0288	0 1950	0.02430
— — cuvage.	0.2750	0.0415	0 2750	0.04285

On voit, en effet, en examinant ce tableau, qu'il n'existe pas de différences bien sensibles entre les quantités de phosphore en combinaison organique, chez le vin témoin et le vin issu de

vendange ayant reçu de la glycérine. Nous pouvons donc admettre que, seule, la proportion d'acide phosphorique, en solution dans le milieu, a une importance évidente pour la formation de combinaisons organo-phosphoriques.

La pasteurisation, ainsi que nous l'avons vu à l'étude des diverses influences, augmente d'une façon notable la vitesse de combinaison. N'est-ce point là encore un point de contact entre les éthers ordinaires du vin et les corps organo-phosphorés auxquels nous avons affaire ?

Afin de déterminer certaines limites de cette pseudo-éthérification, nous nous réservons de voir comment se comportent les composés organiques, quand on chauffe du vin à haute température et en vase hermétiquement clos.

Levures et lies. — Dans l'extrait alcoolique des lies, nous avons trouvé du phosphore. Afin de voir sous quelle forme il se présentait, nous avons effectué tous les essais que comporte cette recherche. Ici, nous avons trouvé, d'une manière évidente, de la lécithine. En effet, après avoir opéré comme pour les pépins, c'est-à-dire, après avoir repris, par l'alcool absolu, le résidu de l'évaporation de l'extrait éthéré qui contenait, outre le phosphore, toutes les matières grasses de la levure, nous avons effectué une saponification. Nous avons obtenu un savon barytique lequel nous a donné, par sa décomposition, des acides gras solides. L'examen des liquides filtrés, traités par les solutions alcooliques de chlorure de cadmium et de platine, nous a démontré l'existence de la choline : la présence de ce corps nous a d'ailleurs été confirmée par l'examen microchimique (réaction de FLORENCE).

Quand au précipité, laissé sur le filtre et provenant de la séparation de la choline, nous avons pu, par les réactions caractéristiques, l'identifier à l'acide glycérophosphorique.

Les levures paraissent donc devoir contenir de la lécithine ; ces faits viennent corroborer les résultats annoncés par HOPPE-SEYLER.

CONCLUSIONS

De l'ensemble des faits que nous venons de passer en revue et qui forment le fond de cette étude, on peut tirer les conclusions suivantes tant théoriques que pratiques.

Au point de vue théorique :

A) Il existe, dans le raisin et dans le vin, des formes de phosphore dont l'une est minérale et les autres en combinaisons organiques solubles dans l'éther et l'alcool absolu. Les formes organiques diffèrent, suivant la partie de la grappe à laquelle on s'adresse.

a) *Dans les rafles*, la combinaison se trouve, soit sous forme de phosphore lié à des hydrates de carbone, selon l'hypothèse de HIESTAND, soit simplement, en combinaison minérale, sous forme de phosphates acides solubles dans l'alcool absolu et l'éther anhydre, comme nous l'avons prouvé, en nous adressant à des corps connus et de pureté toujours contrôlée.

b) *Dans les peaux*, on retrouve les mêmes formes de combinaison que dans les rafles, quoique avec plus de difficulté, la matière colorante rendant très pénible l'identification de certains produits.

c) *Dans les pépins*, la combinaison se trouve en majeure partie sous forme de lécithine, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par l'identification de produits de décomposition. Les acides gras, provenant de cette décomposition, paraissent être constitués par un mélange d'acide palmitique et d'acide stéarique.

d) *Dans le moût*, il n'existe pas de lécithine ce qui ne peut être mis en évidence que par l'absence d'acides gras, car les réactions caractéristiques de la choline sont positives. On peut donc admettre que, dans le moût, il existe une forme soluble du phosphore, probablement de l'acide phosphorique provenant de la dissociation des phosphates acides, et de la choline qui serait, comme l'asparagine et l'acide aspartique, qu'on y rencontre également, une des formes de la matière azotée du moût.

e) *Dans le vin*, il existe, au moins, deux formes de combinaison phosphorée, l'acide glycérophosphorique et l'acide diéthylphosphorique $[\text{PO} \cdot (\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{H}]$.

f) *Dans la lie*, la lécithine peut être facilement caractérisée par ses principaux constituants.

B) Les combinaisons phosphorées du vin peuvent prendre naissance, soit pendant l'acte de la fermentation, où il se produit de l'alcool et de la glycérine, soit pendant les traitements d'extraction à l'alcool absolu et à l'éther anhydre, l'expérience démontrant la solubilité des phosphates acides dans ces dissolvants.

C) Ces combinaisons paraissent devoir suivre les lois de l'éthérification.

D) En aucun cas, les réactions de l'acide anhydro-oxyméthylène-diphosphorique n'ont donné de résultats positifs.

E) La lécithine, du moins avec la constitution que nous lui connaissons, ne peut exister dans le vin, car, même en l'introduisant dans le moût, elle ne se retrouve plus dans le liquide fermenté, ce qui semblerait démontrer que, dans le phénomène de la fermentation, la levure tend probablement à s'emparer de la matière azotée constitutive de la choline, ou bien, cette dernière devient indécélable par les procédés ordinaires.

Au point de vue pratique :

1° De tous les essais destinés à mettre en lumière la valeur des différentes méthodes de vinification adoptées, celle *en blanc* donne toujours des produits moins riches en combinaison phosphorée organique, que celles où il y a contact du liquide avec les grappes, pendant un temps plus ou moins long (*rouge, cuvage*).

2° Les râfles, peaux et pépins abandonnent aux liquides qui les baignent, pendant la fermentation, une partie de leurs éléments phosphorés tant minéraux qu'organiques, ces deux formes diminuant effectivement au cours de ce phénomène.

3° Les vins sont d'autant plus riches en combinaisons phosphorées qu'ils proviennent de cépages à petits grains, dans les-

quels il y a une proportion relative plus grande de peaux, râfles et pépins.

4° Les vins, issus de vendanges traitées à l'acide sulfureux, paraissent devoir, par leur richesse en éléments phosphorés, se rapprocher des vins provenant de vendange ayant macéré.

5° L'introduction, dans la vendange, de phosphate bicalcique a le pouvoir d'augmenter, dans des proportions énormes, la richesse du vin en éléments organo-phosphoriques, ce qui exclut l'idée de formation de lécithine.

6° Le vieillissement du vin augmente, d'une manière notable, la quantité de phosphore organique, ce qui peut s'expliquer, en adoptant le principe d'une éthérification lente entre l'alcool, la glycérine et l'acide phosphorique, ce dernier ordinairement fourni par les phosphates acides.

7° La pasteurisation, loin de détruire les composés organiques, comme l'avaient pensé les chimistes allemands WEIRICH et ORTLIEB, paraît, au contraire, devoir hâter leur formation et donner rapidement des résultats analogues et, en tous cas, différant très peu de ceux observés pour le vieillissement.

Ces conclusions posées, on peut maintenant s'expliquer un certain nombre de faits, d'ordre physiologique ou mieux thérapeutique. Jusqu'ici, les auteurs admettaient que, dans le vin, le phosphore organique se trouvait en combinaison complexe sous forme de lécithine, et ils basaient, sur la présence de ce corps, les propriétés fortifiantes reconnues depuis fort longtemps à certaines catégories de vin. Notre étude ne change absolument rien à cette manière de voir ; seulement, au lieu de corps à molécule très complexe, nous avons affaire, au contraire, à des corps de constitution relativement simples, également organiques et, vraisemblablement, aussi facilement assimilables.

Les glycérophosphates, notamment, entrent dans l'alimentation des tout jeunes enfants et sont également recommandés pour les convalescents et les malades. Le vin devient donc, par un de ses constituants, le phosphore, un aliment comparable, à ce seul point

de vue, aurait. Effectivement, si nous nous rapportons aux travaux de MM. BORDAS et RACZKOWSKI (38), nous voyons que ces auteurs constatent, dans le lait, la présence de $0^{\text{gr}},250$ à $0^{\text{gr}},365$ de lécithine par litre, ce qui correspond, en appliquant le coefficient de HOPPE SEYLER 7,2703, à des quantités de pyrophosphate de magnésie variant entre $0^{\text{gr}},034$ et $0^{\text{gr}},050$ pour 1000.

Or, si nous nous rapportons à nos analyses, nous voyons, par exemple, que dans l'essai de *cuvage* d'Alicante du 7 octobre 1907, on a trouvé $0^{\text{gr}},065$ de pyrophosphate qui, représentés en lécithine, aurait donné $0^{\text{gr}},4725$ de ce corps par litre ; dans l'essai d'Alicante *en rouge*, de la même date, $0^{\text{gr}},043$; dans l'essai d'Alicante *en rouge* du 17 septembre 1907, $0^{\text{gr}},034$; enfin, dans l'Aramon, vinifié à la même époque et de la même manière, également $0^{\text{gr}},034$.

Loin de nous l'idée de considérer ces chiffres comme des limites. Les grands vins (Bordeaux, Bourgogne), ordinairement plus riches en acide phosphorique total, en alcool et en glycérine, que ceux sur lesquels nous avons opéré, en contiennent des quantités relativement considérables, et supérieures à celles que nous avons obtenues. Une preuve nous en est fournie par un travail récent de M. P. CARLES (49), dans lequel cet auteur a trouvé, dans des grands vins de Bordeaux, des proportions de phosphore organique variant entre $0^{\text{gr}},005$ et $0^{\text{gr}},130$ par litre exprimé en acide phosphorique.

Les vins blancs, tout au moins ceux provenant de la vinification *en blanc* des cépages rouges et qui se rapprochent, par conséquent, de nos essais, sont pauvres en ces éléments organiques et vieillissent très mal.

Il semblerait bien, à ce point de vue, que la médecine se soit depuis longtemps rendue compte de l'insuffisance des vins blancs : effectivement, on comprend, en général, sous le nom de *vins généreux*, les grands vins rouges, déjà relativement vieux, de Bordeaux ou de Bourgogne. Ce sont ceux-là qui sont ordonnés et non les vins blancs de même provenance et appartenant aux meilleurs crus et aux meilleures années.

Quant à la qualité des vins vieux, elle s'explique, ainsi que nous l'avons vu, par l'augmentation sensible de la quantité de phosphore organique.

En nous plaçant, maintenant, au point de vue purement œnologique, nous voyons qu'il est très difficile de faire cadrer nos résultats avec les pratiques, ordinairement conseillées et appliquées, et qui consistent à éviter, autant que possible, une macération, pour si courte qu'elle soit.

En effet, ces pratiques sont très recommandables dans nos pays où la consommation du vin est presque immédiate et où les vins durs et âpres n'auraient qu'infiniment peu de chances de se vendre à des prix rémunérateurs ; cependant, cela ne veut pas dire que, dans les vins de conserve, tels, par exemple, ceux de Saint-Georges, des coteaux du Minervois et du Roussillon qui supportent très bien le vieillissement et ne sont ordinairement consommés qu'au bout de deux à trois ans, on ne puisse obtenir des résultats précieux, en revenant dans une certaine mesure, plus rationnelle et mieux étudiée, aux vieilles méthodes de vinification (macération), qui avaient donné autrefois de si bons résultats et avaient, pour ainsi dire, créé la réputation de *grands vins* accordés aux produits de ces régions.

Quand aux vins ordinaires, nous avons vu que le producteur pouvait obtenir, en même temps, et la finesse et la richesse en éléments phosphorés, minéraux et organiques, en appliquant les procédés basés sur l'emploi de l'acide sulfureux.

« Bien qu'on ne doive cultiver la vigne que pour faire de » l'argent et non du vin » (65), on peut, en réunissant toutes les conditions nécessaires à une bonne vinification, améliorer le produit et augmenter ainsi les avantages procurés par de bonnes méthodes culturales.

En résumé, on peut dire que le vin renferme, en faible quantité, il est vrai, des formes de phosphore organique et vraisemblablement assimilables, qui en font un aliment assez intéressant.

L'essentiel est d'user et non abuser, sans quoi, l'action toxique de l'alcool risquerait fort de détruire ou, tout au moins, de contrarier les bons effets qu'un usage modéré peut produire.

Vu et approuvé :

Paris, le 21 février 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 21 février 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

BIBLIOGRAPHIE

-
- (1) THOURET. — *Journal de physique*, 381, page 329 (1790).
- (2) FOURCROY. — *Annales de chimie*, 16, page 282 (1793).
- (3) VAUQUELIN. — *Annales du Muséum d'Histoire naturelle*, page 212, (1811).
- (4) J.-P. COUERBE. — Nouvelles considérations sur le cerveau. *Comptes rendus*, 10, page 974 (1840).
- (5) M. GOBLEY. — Sur l'existence des acides oléiques et phosphoglycériques dans le jaune d'œuf. *Comptes rendus*, 21, page 766 (1845).
- M. GOBLEY. — Recherches cliniques sur le jaune d'œuf; *Comptes rendus*, 23, page 654 (1847).
- (6) C. DIAKONOW. — Über das Lecithin, *Medicinisch chemische Untersuchungen*, fasc. 3, page 405 (1868).
- (7) A. STRECKER. — Über das Lecithin, *Annalen der Chemie Pharmazie*, 148 p. 77 (1878) et *Zeitschrift für chemie*, p. 437 (1868).
- (8) DYBKOWSKY. — Über die Identität des cholins und neurins. *Journal für Prakt. chemie*, 100, p. 153.
- (9) J.-L. PARKE. — Über die Chem. Konstitution des Eidotters. *Medicinisch chemische Untersuchungen*, fas. 2 p. 269.
- (10) F. HOPPE SEYLER. — Über das Vitellin, Ictin und Ihre Beziehung zu den Eiweiß Stoffen. *Medicinisch chemische Untersuchungen*, f. 2, p. 215.
- (11) — Beiträge zur Kenntnis des Blutes. *Medicinisch chemische Untersuchungen*, fas. 2, p. 141.
- (12) — Über die chemisch. Zusammensetzung des Eiters. *Medicinische chemische Untersuchungen*, 4, page 487 (1871).
- (13) MEISCHER. — Über die Chem. Zusammensetzung die Eiterzellen. *Medicinisch chemische Untersuchungen*, 4, page 448 (1871).
- (14) A. BEYER. — Die Landwirtschaftlichen Versuchstationen, 14, page 165 (1871).
- (15) A. BOKAY. — Verdaulichkeit des nuclein und Lecithin. *Zeitschrift für physiologische Chemie*, 1, page 157 (1877).

- (16) F. HUNDESHAGEN.— Zur synthèse der Lecithin. *Journal für praktische chemie*, 28, page 299 (1883).
- (17) BRIEGER.— Über Ptomaine. *Berlin* (1885).
- (18) DRECHSEL.— Über einen neuen phosphor. und schwefelhaltigen Körper der Leber. *Journal für prakt. chemie*, 33 (1885).
- (19) E. GILSON.— Beiträge zur Kenntniss des Lecithins. *Zeitschrift für physiologische chemie*, 2, page 585 (1888).
- (20) O. LIEBREICH.— Über die chemische Beschaffenheit des Gehirns-substanz. *Annal. der chem. und Pharm.*, 134, p. 29 (1864).
— Über einige Bestandtheile des maïs Korner. *Ann. der chem. und Pharm.*, 134, page 21 (1864).
- (21) F. HOPPE SEYLER.— Über einige Bestandtheile der maïs Korner. *Medicinisch chemisch. Untersuchungen*, 1, p. 162 (1866).
F. HOPPE SEYLER.— Über Lecithin in der Hefe. *Zeitschrift für physiologische chemie*, 3, page 374 (1879).
- (22) H. JACOBSEN.— Über einige Pflanzenfette. *Dissertation Königsberg* (1887).
- (23) CARL AMTHOR.— Über das nuclein der Weinkerne-Reifestudien an Weinkernen. *Zeitschrift für physiologisch. chemie*, 9, page 138 (1885).
- (24) E. SCHULZE ET E. STEIGER.— Über den Lecithingehalt der Pflanzensamen. *Zeitschrift für physiologisch. chemie*, 13, p. 365 (1879).
- (25) E. SCHULZE ET LIKERNIK.— Über Lecithin aus Pflanzensamen. *Zeitschrift für physiologisch. chemie*, 15, p. 405 (1891).
- (26) BELA VON BITO.— Über die Bestimmung des Lecithingehaltes der Pflanzenbestandtheile. *Zeitschrift für. physiologisch. chemie*, 19, page 488 (1894).
- (27) E. SCHULZE.— Über die Bestimmung des Lecithingehaltes des Pflanzensamen. *Zeitschrift für physiologisch. chemie*, 20 page 225 (1895).
- (28) E. SCHULZE ET FRANKFURT.— Über den Lecithingehalt einiger végetabilischer substanzen. *Landwirtschaft. Versuchstat.*, 43, page 312 (1895).
- (29) E. SCHULZE ET E. WINTERSTEIN.— Über einen phosphorhaltigen Bestandtheil der Pflanzensamen. *Zeitschrift für physio-logisch. chemie*, 22, page 90 (1897).
- (30) E. WINTERSTEIN.— Über einige phosphorhaltigen Pflanzenbes-

tandteil welcher bei spaltung Inosit liefert. *Berichte der d. chemie gesellschaft*, 30, page 2299 (1897).

- (31) E. SCHULZE ET E. WINTESTEIN.— Ein nachtrag zu der abhandlung uber einen phosphorhaltigen Bestandteil der Pflanzen-samen. *Zeitschrift für physiologisch. chemie*, 40, page 120 (1903).
- (32) S. POSTERNAK.— Sur la matière phosphoorganique des plantes à chlorophylle. *Comptes rendus*, 137, page 202 (1903).
 - Sur les propriétés et la combinaison chimique de la matière phosphoorganique de réserve des plantes à chlorophylle. *Comptes rendus*, 137 (1903).
 - Sur la constitution de l'acide phosphoorganique de réserve des plantes vertes et sur le premier produit de réduction du gaz carbonique dans l'acte de l'assimilation chlorophyllienne. *Comptes rendus*, 137 (1903).
- (33) E. WINTERSTEIN.— Sur un composé végétal qui donne à la décomposition dell'inosite. *Bericht der d. chim. gesellschaft*, 30 (1897).
- (34) O. HIESTAND.— Beitrage zur Kenntnais der Pflanzlichen phosphatide. *Inaugural dissertation Zurich* (1906).
- (35) J.-L. W. TUDICHUM.— Die chemische Konstitution des Gehirns des Menschen und der Thiere. *Tübingen* (1901).
- (36) WEIRICH ET ORTLIEB.— Über den quantitativen nachweis einer organ. Phosphorverbindung in Traubenkernen und naturweinen. *Chemiker Zeitung*, T. 1., p. 153. (1904).
- (37) ROSENSTIEHL.— Sur la présence de la lécithine dans les vins, *Moniteur scientifique Quesneville*, 18 (IV série), page 485 (1904).
- (38) BORDAS ET DE RACZKOWSKI.— Diminution du taux des lécithines dans les laits chauffés. *Comptes rendus*, 136, page 56 (1903).
- (39) FUNARO ET BARBONI.— Sul lecitina nei vini. *Stazioni sperimentali agrarie italiane*, 37, page 887 (1904).
- (40) E. SCHULZE.— *Chemiker zeitung*, 1, page 751 (1904).
- (41) PATUREL.— Combinaison de l'acide phosphorique dans le vin. *Progrès agricole et viticole*, tome II, Montpellier (1905).
- (42) N. RICCIARDELLI.— La lecitina nei vini dell'Etna. *Bolletino ufficiale del ministero d'agricoltura, industria e commercio*, vol. IV, page 323 (1905).
- (43) D. PAGNOTA.— La lecitina nei vini. *Bolletino ufficiale del minis-*

tero d'agricultura, industria e commercio, vol. IV, p. 674 (1905).

- (44) G. MONTONERI ET A. DE FEO.— Intorno alla lecitina nei vini. *Bolletino ufficiale del ministero d'agricultura, industria e commercio, vol. V, page 124 (1905).*
- (45) G. MADDALOZZO.— Sulla ricerca della lecitina. *Bolletino uffcinale del ministero d'agricultura, industria e commercio, vol. II page 827 (1906).*
- (46) MARCO SOAVE.— Sul fosforo organico nei vini. *Stazione sperimentale agrarie italiane, 39, page 438 (1906).*
- (47) PLANCHER ET MANARESI.— Sul lecitina nel vino. *Gazzetta chimica italiane, 2 (1906).*
- (48) A. MAZZARON.— Per lo studio di alcuni vini genuini della provincia de Firenze. *Bolletino ufficiale del ministero d'agricultura, industria e commercio, vol. V, page 1027 (1907).*
- (49) P. CARLES.— Les combinaisons phosphorées des vins. *Bulletin de la Société chimique de France, 4^e série, 5-6, n^{es} 18-19 (1909).*
- (50) STELWAG.— *Landwirtschaftl. versuchstationnen, 37, page 152 (1894).*
- (51) MAXWELL.— On the methods of estimation of the fatty bodies in végétable organisms.— *American chemical journal, 13, page 13 (1891).*
- (52) G. BERTRAND.— Sur l'existence et la recherche de l'arsenic dans l'organisme. *Bulletin de la Société chimique de France, 3^e série, 27 (1902).*
- (53) E.-B. HART ET W.-H. ANDREWS.— Dosage du phosphore organique et inorganique. *Bull. 46. Revised Edition Bur. Chem. Depart. of agricult. (1903).*
- (54) C. HAMBOECK.— La graine de la vigne à l'état de repos et pendant la germination. *Annalen der oenologie, IX, p. 1-37 (1881).*
- (55) PATUREL.— L'acide phosphorique et les vins. *Progrès agricole et viticole, Montpellier (1904).*
- (56) MUNTZ.— Recherches expérimentales sur la vigne. *Paris (1894).*
- (57) E. DUPONT ET J. VENTRE.— L'acide sulfureux en vinification et plus particulièrement dans la fabrication des vins rouges. *Annales de l'Ecole d'agriculture de Montpellier (1907).*
- (58) O. LOEW.— La nucléine dans la levure. *Sitzung d. Bayer Wissenschaftl, 3 (1878).*

- (59) NAEGELI.— Uber die chemische Zusammensetzung der Hefe.
Journal f. prakt. chemie, 17-18, page 403 (1878).
- (60) DÉNIGÉS.— Chimie analytique. 3^e édition, Paris (1907).
- (61) SCHERER.— *Liebig's annalen der chemie*, 81, page 375. MAQUENNE.
Les sucres et principaux dérivés, Paris, page 216 (1900).
- (62) G. ROUSSEAU.— Potassium.— *Encyclopédie chimique de Frémy*,
Tome III, Métaux, page 160 (1887).
- R. DE FORCRAND. — Potassium. — *Traité de chimie minérale de Moissan, Tome III*.
- (63) J. CAVALIER. — Recherches sur les éthers phosphoriques. *Thèse Paris* (1898).
- G. BELUGOU. — De quelques propriétés des acides alcoylphosphoriques. *Thèse de pharmacien supérieur, Montpellier*
- (64) M. BERTHELOT ET PÉAN DE SAINT-GILLES. De la formation et de la décomposition des éthers. *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, 45-46-47 (1862-1863).
- (65) L. DEGRULLY.— *Progrès agricole* (1904).
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIÈRE PARTIE	
Historique	4
DEUXIÈME PARTIE	
I. — Choix et préparation des échantillons	13
II. — Choix et examens des méthodes d'extraction et d'analyse adoptées..	21
A) Examen des méthodes d'extraction.....	21
B) Examen des méthodes de dosage.....	26
TROISIÈME PARTIE	
A) Râfles	34
B) Peaux	36
C) Pépins.....	38
D) Pulpe	46
E) Vins.....	50
1° Influence du cépage.....	55
2° Influence du degré de maturité de la vendange.....	57
3° Influence des méthodes de vinification adoptées.....	58
4° Influence du vieillissement.....	61
5° Influence de la pasteurisation.....	63
F) Lies.....	66
QUATRIÈME PARTIE	
Recherche des formes sous lesquelles le phosphore peut être combiné...	69
Recherche de la choline	71
a) Par saponification.....	71
b) Par l'action des acides.....	71
Identification de l'acide glycérophosphorique	72
Identification des acides gras.....	73

Identification de l'inosite.....	73
Identification de l'acide anhydro-oxyméthylène diphosphorique...	73
Examen qualitatif des extraits	74
Solubilité du phosphate acide de potassium dans l'éther et l'alcool.	82
Préparation des diéthylphosphates de baryum et de plomb.....	83
CONCLUSIONS.....	89
Théoriques.....	89
Pratiques.....	90
BIBLIOGRAPHIE.....	95
TABLE DES MATIÈRES.....	101



SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Application de la mesure des Conductibilités électriques
à l'OEnologie.

Vu et approuvé :

Paris, le 21 février 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 21 février 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

